КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА УГЛЕВОДОРОДОВ

III. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА БУТАНА ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ В ПРИСУТСТВИИ ИЗОБУТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА КАК ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ

А. Д. Степухович и А. М. Чайкин

Продолжая начатые нами систематические исследования по изучению замедляющего действия некоторых органических молекул на термический распад парафинов [1—3], мы провели в данной работе сравнительное изучение распада чистого бутана при низких давлениях и бутана в присутствии добавок пропилена и изобутилена.

Опыты по исследованию действия добавок пропилена и изобутилена на распад бутана ставились при одинаковом давлении распадающегося бутана (приблизительно равном 10 мм; давления в отдельных опытах варьировали от 9,93 до 10,46 мм) и различных температурах (548 и 573°C). Замедляющее действие пропилена на скорость распада бутана изучалось в одной из наших работ [4], но полученные данные не могли быть подвергнуты количественной обработке при помощи развитой теории тормозящего влияния различных добавок на распад парафинов [5,6] ввиду того, что были далеко недостаточными для этого. Подобные работы проведены нами лишь для распада этана и пропана [1—3].

Изучение распада бутана и бутана с добавками изобутилена или пропилена проводилось статическим методом в вакуумной установке, описание которой дано в [3]. Газы синтезировались и очищались обычными способами. Методика работы оставалась такой же, как и прежде. Чистый бутан впускался в реактор, нагретый до нужной температуры, и изменение давления в реакторе, сопровождающее распад углеводорода, измерялось манометром Мак-Леода через интервал времени в 30 сек. в начале реакции и через 1 мин.— после двухминутного хода реакции. Реакция проводилась в течение 10 мин. Кран из предреактора в реактор держался открытым в течение 3 сек. с тем, чтобы давление газа в предреакторе и реакторе успело выровняться. Давление, соответствующее времени 3 сек., считалось начальным, что не слишком далеко от истины, поскольку распад бутана за это время даже при наиболее высокой температуре и давлении опытов (573°C и 31,2 мм рт. ст.) не превышал десятых долей процента.

Подготовка бутана и добавок заключалась в дозировке этих углеводородов, вымораживании их при температуре жидкого кислорода, откачке следов воздуха до давления 10^{-5} мм и испарении в предреактор.

В настоящей работе измерялись начальное давление углеводородов, изменения давлений в процессе распада и температура. Процент распада бутана вычислялся по формуле:

$$x = \frac{p - p_0}{p_0} \cdot 100\%.$$

Распад чистого бутана

Исследование распада чистого бутана проводилось при температурах 548 и 573° C и давлениях от 1—2 до 31—32 мм. Из табл. 1 видно, что, как и следовало ожидать, распавшаяся часть бутана за определенное время возрастает с увеличением начального давления бутана. Если константу скорости K_1, вычисленную по уравнению реакций первого порядка, рассматривать с точки зрения теории мономолекулярных реакций, то в процессе одного опыта она должна была бы сохранять постоянное значение, не должна была бы зависеть от распавшейся части углеводорода; в то же время при переходе от одного опыта к другому с изменением начального давления углеводорода она может изменяться до некоторого давления, после которого становится постоянной.

ČESKOSLOVENSKÁ ... knihovna

На опыте мы видим подтверждение второго положения и полное несоответствие с первым, особенно для высоких давлений. На рис. 1 мы видим довольно значительное падение K_1 с ростом процента распавшегося вещества для относительно высоких давлений бутана и большее приближение к постоянству для малых давлений. Это расхождение с теорией мономолекулярных реакций можно объяснить тем, что реакции с самоторможением подчиняются уравнению Динцеса — Фроста.

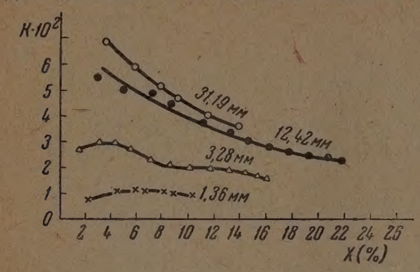


Рис. 1. Зависимость константы скорости распада от глубины распада и начального давления бутана при 573°С

Имеет место полное подтверждение линейной зависимости константы скорости K_1 от x/t. Коэффициент торможения β не зависит от начального давления углеводорода и равен 1,04 при температуре 548° С* и 0,91 при температуре 573° С, как показывает рис. 2. Независимость коэффициента β от давления, повидимому, можно объяснить тем, что β по существу определяется природой процессов торможения, которые не должны зависеть от давления, если при изменении давления состав продуктов не меняется, что можно утверждать в нашем случае. Зависимость β от температуры кажется естественной, так как процессы торможения и развития цепи требуют различной энергии активации, и, следовательно, при изменении температуры изменяется значение процессов торможения и развития цепи, что и находит свое отражение в величинах β. В нашем случае можно ожидать, что процессы развития цепи имеют энергию активации, несколько бо́льшую, чем процессы торможения, так как β несколько падает с ростом температуры.

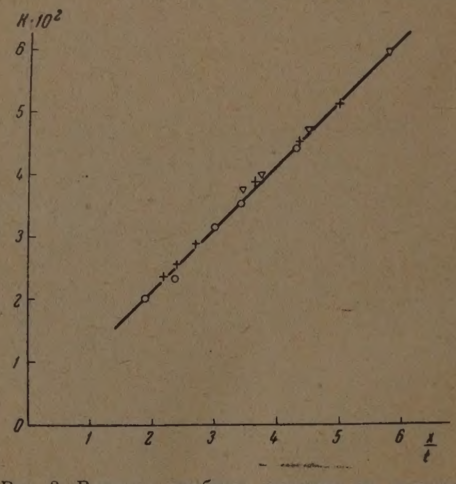
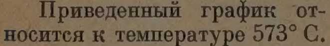


Рис. 2. Влияние глубины реакции на мономолекулярную постоянную скорости бутана, C_4H_{10} при 573°С. ○ — $p_0 = 5{,}99$ мм; × — $p_0 = 12{,}42$ мм; ▽ — $p_0 = 31{,}13$ мм


Приведенный график относится к температуре 573° С. При 548° С получен качественно аналогичный график.

Таким образом термический распад чистого бутана является самотормозящейся реакцией и подчиняется уравнению Динцеса — Фроста.

Распад бутана в присутствии добавок пропилена и изобутилена

Изучение распада бутана в присутствии добавок пропилена и изобутилена было проведено при двух температурах: 548 и 573° С. При температуре 573° С пропилен совершенно не распадается, что было проверено

* Значение β, повидимому, не больше 1, но совсем близко к ней.

Таблица 1

Влияние давления и времени на реакцию распада бутана при 573°С

$p_{C_4H_{10}}$ (мм)	Процент распада при времени реакции, равном (в мин.)						
	1	2	3		6	8	10
1,36	—	—	2,2	4,4	6,6	—	10,3
3,28	3,1	5,5	7,0	8,5	11,6	14,3	15,9
5,99	4,3	6,8	9,0	11,2	14,2	16,5	18,9
10,09	6,3	9,9	11,2	12,0	14,7	17,9	21,1
12,42	5,0	8,7	11,0	13,1	16,1	19,2	21,5
14,50	4,6	7,4	9,4	11,4	14,2	17,0	19,1
22,00	5,4	7,6	10,3	12,6	16,0	18,8	26,0
25,14	5,5	9,1	11,2	13,3	16,4	19,7	21,9
28,44	5,6	9,5	11,4	13,9	17,4	19,4	22,4
31,19	5,8	9,0	11,4	13,8	—	—	—

Таблица 2

Влияние добавок пропилена на скорость распада бутана при 548°С

$p_{C_4H_{10}}$ (мм)	$p_{C_3H_6}$ (мм)	C_3H_6 в % к $C_{10}H_4$	Процент распада, отнесенный к бутану за время (в мин.)					
			0,5	1	1,5	3	6	10
9,93	0	0	1,6	3,2	3,6	5,6	8,1	11,5
10,47	0,1	0,96	1,5	2,8	3,6	5,2	8,7	11,5
9,86	0,31	3,14	1,5	2,3	3,2	4,5	6,5	10,0
10,28	0,71	6,90	1,5	2,2	2,7	3,9	5,6	8,0
10,57	1,08	10,20	0,8	1,5	2,4	4,0	7,8	9,5
9,71	1,51	15,50	0,4	0,8	1,3	2,7	5,3	7,4
10,11	2,04	20,20	0,4	0,8	1,3	1,8	3,6	5,8
10,36	2,60	25,10	—	0,4	—	1,3	2,4	4,7
10,44	3,06	29,40	—	0,4	—	0,9	2,2	3,5
9,67	4,20	43,40	—	0,4	—	—	1,9	2,1

Таблица 3

Влияние добавок изобутилена на скорость распада бутана при 548°С

$p_{C_4H_{10}}$ (мм)	$p_{изо\text{-}C_4H_8}$ (мм)	*изо*-C_4H_8 в % к C_4H_{10}	Процент распада, отнесенный к бутану за время (в мин.)					
			0,5	1	1,5	3	6	10
9,93	0	—	1,6	3,2	3,6	5,6	8,1	11,5
10,35	0,05	0,48	0,9	1,6	2,4	4,5	6,5	9,2
10,15	0,10	0,95	0,7	1,5	2,4	3,6	6,0	8,5
10,46	0,19	1,82	0,4	1,2	2,0	3,6	5,5	8,5
10,28	0,33	3,22	0,8	1,2	1,6	2,4	4,5	6,1
9,74	0,51	5,23	0,4	0,7	1,1	2,4	4,5	6,8
10,48	0,96	9,20	0,4	0,9	—	1,6	3,1	4,8
10,26	1,19	11,60	0,3	0,8	1,2	1,9	3,1	4,8
10,27	1,80	17,60	—	—	0,4	—	2,1	3,9
10,28	2,85	27,70	—	—	—	0,6	—	2,6
9,77	4,10	42,00	—	—	—	0,4	—	—

в опытах. Изобутилен не распадается при температуре 548° С, но очень медленно распадается при температуре 573° С. Так как этот распад очень мал, то можно считать, что в процессе опыта мы имеем в зоне реакции действие молекул изобутилена, а не продуктов его распада.

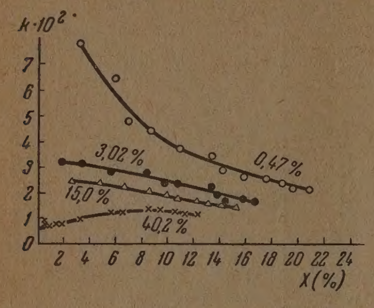


Рис. 3. Зависимость константы скорости от глубины распада и различных концентраций добавок изобутилена при 573°С

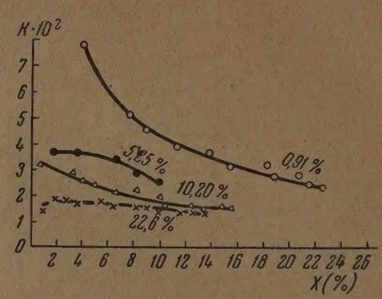


Рис. 4. Зависимость константы скорости от глубины распада и различных концентраций добавок пропилена при 573°С

Из рассмотрения табл. 2—5 и рис. 3, 4 видно, что распад бутана в присутствии добавок пропилена и изобутилена значительно замедлен, т. е. эти добавки являются тормозящими. Большее замедляющее действие на распад бутана оказывает изобутилен.

На рис. 5, 6 представлена зависимость скорости распада бутана от концентрации ингибитора. Скорость вычислена по уравнению для реакций первого порядка, причем каждой кривой соответствует свой определенный процент распада. Это было сделано для того, чтобы устранить влияние промежуточных и конечных продуктов распада на процесс распада. Значения этих величин процентов распада следующие: для изобутилена при 548° С — 1%, при 573° С — 2,5%; для пропилена при 548° С — 2,5%, при 573° С — 7%.

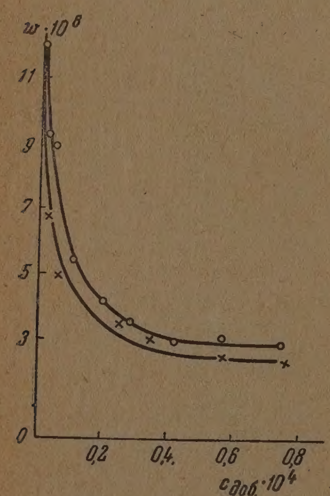


Рис. 5. Зависимость скорости распада бутана от концентрации добавок изобутилена и пропилена при 573°С, рассчитанная для одного и того же процента распада. О — добавка C_3H_6; ×—добавка *изо*-C_4H_8

На тех же рисунках хорошо отражен тот факт, что при увеличении концентрации ингибитора скорость реакции не обращается в нуль, а стремится к какой-то предельной величине, т. е. мы имеем ясное указание на наличие остаточной скорости. Опытное значение остаточной скорости для 548° С равно $0,34 \cdot 10^{-6}$ моль/л · мин., а для 573° С равно $1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л · мин.

Из рис. 5, 6 видно, что изобутилен вначале тормозит резче, чем пропилен. Это же еще раз подтверждается рис. 7, представляющим собой зависимость $\frac{1}{W - W_0}$ от концентрации ингибитора. На этом рисунке видно, что разница в тормозящем действии изобутилена и пропилена с повышением температуры реакции уменьшается, что объясняется различием в энергиях активации процессов торможения разными добавками. Известно, что при

Таблица 4

Влияние добавок пропилена на скорость распада бутана при 573°C

$p_{C_4H_{10}}$ (мм)	$p_{C_3H_6}$ мм	C_3H_6 в % к C_4H_{10}	Процент распада, отнесенный к бутану за время (в мин.)					
			0,5	1	1,5	3	6	10
10,09	0	0	4,0	6,4	8,0	11,2	14,7	21,1
10,15	0,10	0,91	3,9	5,5	7,7	11,3	18,1	22,2
10,27	0,22	2,16	2,3	5,6	7,1	12,1	17,9	24,4
10,56	0,55	5,25	1,8	3,5	5,9	8,2	—	—
10,65	1,08	10,20	1,6	3,2	4,0	6,5	10,2	15,5
9,82	1,48	15,10	1,8	2,8	4,4	6,9	11,4	16,0
9,85	2,22	22,60	0,8	1,7	2,6	5,4	9,0	13,5
9,56	3,94	41,00	0,9	1,9	2,9	5,3	9,8	14,4

Таблица 5

Влияние добавок изобутилена на скорость распада бутана при 573°C

$p_{C_4H_{10}}$ (мм)	$p_{изо\text{-}C_4H_8}$ (мм)	*изо*-C_4H_8 в % к C_4H_{10}	Процент распада, отнесенный к бутану за время (в мин.)					
			0,5	1	1,5	3	6	10
10,09	0	0	4,0	6,4	8,0	11,2	14,7	21,1
10,68	0,05	0,48	3,2	5,8	7,0	10,9	15,8	20,8
10,07	0,10	0,99	3,0	4,0	5,6	10,4	13,9	18,9
9,65	0,20	2,07	2,5	4,2	6,6	9,1	14,2	17,8
9,95	0,30	3,02	2,3	3,2	4,0	8,3	13,3	16,6
10,80	0,50	4,60	2,3	3,2	4,0	8,3	13,1	16,4
10,30	1,00	9,70	2,2	3,9	5,5	8,5	13,1	16,5
9,32	1,30	13,10	2,1	3,5	4,4	6,0	10,8	16,1
9,98	1,50	15,00	1,7	2,5	4,2	6,6	10,7	15,3
9,93	1,80	18,10	1,6	2,7	3,6	5,6	10,6	14,8
10,15	2,00	19,80	1,6	2,7	3,5	5,9	10,9	14,7
10,20	2,50	24,50	1,5	2,6	3,7	6,2	9,8	14,0
9,96	3,00	30,10	0,9	1,3	1,7	3,8	9,2	13,7
9,96	4,00	40,20	0,4	0,8	1,3	3,1	8,4	11,0

повышении температуры процессы с большей энергией активации относительно более ускоряются, чем процессы с меньшей энергией активации.

Из рис. 7 следует, что на примере распада бутана лишний раз подтверждается общность уравнения, предложенного одним из нас (выполняется метод «прямой»), и, кроме того, доказывается, что распад бутана представляет собой цепной процесс.

Что касается механизма торможения, то он безусловно состоит в замене при развитии реакционных цепей активного радикала CH_3 менее активным радикалом типа аллила или изобутенила.

В работах по термическому распаду бутана [7] было показано, что основными продуктами распада являются метан, этан, этилен и пропилен. Водород и пропан присутствуют лишь в малых количествах. Состав продуктов, получающихся при распаде бутана, можно было бы объяснить параллельными реакциями:

$$C_4H_{10} \rightleftarrows H_2 + C_4H_8,$$
$$C_4H_{10} \rightleftarrows CH_4 + C_3H_6,$$
$$C_4H_{10} \rightleftarrows C_2H_4 + C_2H_6,$$

при которых конечные продукты образуются сразу из молекул бутана, в один этап.

Кинетика процесса образования продуктов распада в целом при этом должна быть мономолекулярной, но из кинетических данных можно находить только сумму констант скоростей, и для определения каждой из констант скоростей требовалось бы еще располагать знанием отношения концентраций продуктов.

Эта схема для объяснения распада бутана обладает недостатками, которые делают ее неприемлемой: во-первых, вещества, появляющиеся в результате одного акта распада, должны получаться в равных долях от количества продуктов распада, что не подтверждается опытом; во-вторых, данная схема не объясняет образования небольших количеств пропана, все же находимого в продуктах. Объяснение появления пропана за счет реакций соединения CH_4 и C_2H_4 не реально, так как этот процесс требует очень большой энергии активации, и его вероятность в условиях распада бутана весьма мала.

Таким образом приведенные выше стехиометрические уравнения реакций лишь констатируют начальное и конечное состояния вещества при его распаде, но не вскрывают механизма самого процесса и не могут дать представления об истинной кинетике процесса.

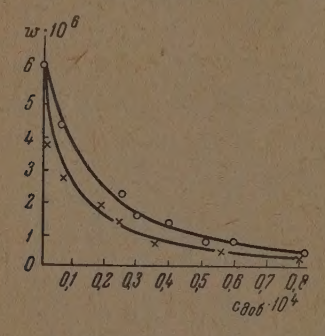


Рис. 6. Зависимость скорости распада бутана от концентрации добавок изобутилена и пропилена при 548°С, рассчитанная для одного и того же процента распада. ○ — добавка C_3H_6; ×—добавка *изо*-C_4H_8

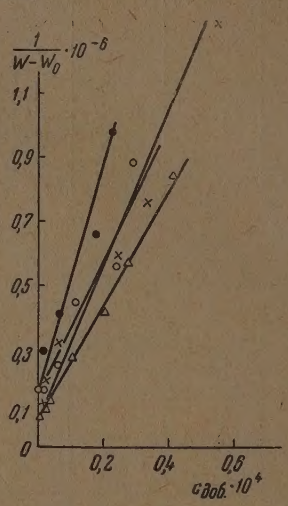


Рис. 7. Зависимость величины $\frac{1}{W - W_0}$ от концентрации добавок изобутилена и пропилена при 573 и 548°С. ● — добавка *изо*-C_4H_8 и ○ — добавка C_3H_6 при 548°С; × — добавка *изо*-C_4H_8 и △ — добавка C_3H_6 при 573°С

Указанные затруднения простых схем для истолкования опытных данных по распаду относятся не только к бутану, но и к большинству случаев распада углеводородов.

Следующим затруднением явились факты ускорения или замедления процессов распада под действием малых добавок других веществ к распадающемуся углеводороду. Так, еще в 1929 г. некоторыми авторами было установлено, что в присутствии окиси этилена бутан распадается при температурах, при которых он сам по себе не распадается [8]. Позднее было показано [9] более отчетливо, что инициирование распада бутана добавками окиси этилена начинается уже при 425°С. Столь же показательным является обнаруженное нами тормозящее действие добавок пропилена на распад бутана [4], а также замедляющее действие окиси азота [10]. Удавалось также инициировать распад бутана и при помощи диметилртути, поставляющей при разложении метил-радикалы [11].

Все эти факты привели к представлениям о том, что распад углеводородов является сложной цепной реакцией, идущей через радикалы [12]. Однако описание кинетики сложного процесса распада как квазимономолекулярной реакции в работах Райса и других [13] было опровергнуто систематическими и наиболее полными в кинетическом отношении работами советских исследователей А. В. Фроста, А. И. Динцеса и сотрудников [14, 4], в которых изучение зависимости скорости распада углеводорода от глубины привело к установлению новых закономерностей; к ним относится уравнение Динцеса — Фроста [14], позволяющее классифицировать реакции распада парафинов как самозамедляющиеся с глубиной реакции, тормозящиеся продуктами распада. Вопрос, однако, о гомогенном характере этих реакций, несмотря на отсут-

ствие влияния набивки реакционного сосуда (с целью увеличения отношения поверхности к объему) на скорость распада углеводородов, нельзя считать окончательно решенным, так как в случае реакций, при которых цепи зарождаются на стенках, мы можем встретиться с явлением, когда развивающаяся таким путем в объеме цепная реакция будет иметь скорость, практически мало зависящую от отношения s/v; на это указал в своих работах Н. Н. Семенов [15]. Решению вопроса о гомогенности реакций распада должны способствовать опыты с набивкой реактора различными материалами с развитой поверхностью, проведенные в условиях низких давлений.

Для объяснения полученных экспериментальных данных ниже рассматривается конкретная цепная схема распада бутана через радикалы, отвечающая основному составу продуктов, с учетом образования малых количеств водорода:

$$
\begin{array}{lll}
1) & C_4H_{10} \rightarrow \overline{CH_3} + \overline{C_3H_7} & k_1, \\
2) & C_4H_{10} \rightarrow 2\overline{C_2H_5} & k_2, \\
3) & \overline{CH_3} + C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + \overline{C_4H_9} & k_3, \\
4) & \overline{C_2H_5} + C_4H_{10} \rightarrow C_2H_6 + \overline{C_4H_9} & k_4, \\
5) & \overline{C_3H_7} \rightarrow \overline{CH_3} + C_2H_4 & k_5, \\
6) & \overline{C_4H_9} \rightarrow \overline{CH_3} + C_3H_6 & k_6, \\
7) & \overline{CH_3} + \text{стенка} \rightarrow \text{адсорбат} & k_7 = k_{\text{ст}}, \\
8) & \overline{CH_3} + C_3H_6 \rightarrow CH_4 + \text{устойчивый радикал} & k_8 = k_{\text{тор}}.
\end{array}
$$

Эта схема, как видно, включает процессы зарождения цепи 1), 2), развития 3)—6) и обрыва цепей 7), 8). Учтено также, что первоначальный распад происходит в двух направлениях, так как состав продуктов убеждает, что несимметричный распад более вероятен, чем симметричный (на два C_2H_5) [16].

Примем в дальнейшем, что основным радикалом, развивающим цепь, при распаде бутана, является CH_3-радикал (большой выход CH_4 и очень малый выход H_2). Если ограничиться низкими давлениями, то можно упростить рассмотрение схемы путем пренебрежения бимолекулярной рекомбинацией различных и одинаковых радикалов в объеме.

Замедление распада происходит за счет обрыва цепей на стенках и в объеме. Обрыв цепей на стенках представляет собой как бы «прилипание» активного радикала к стенке на некоторое время с последующим присоединением его либо к какому-нибудь из продуктов распада с образованием более устойчивого радикала, либо к другому радикалу с образованием молекулы.

Возможно также, в принципе, и инициирование цепи в объеме за счет подобным образом «прилипшего» к стенке радикала, который, действуя на подлетевшую молекулу углеводорода, отнимает у нее Н- или CH_3-радикал, сам превращаясь при этом в насыщенную молекулу, которая далее десорбируется или продолжает пребывать в состоянии адсорбции. В объеме при этом от молекулы углеводорода остается свободный радикал, который может дать начало цепной реакции в объеме.

Обрыв же цепей в объеме в условиях наших опытов состоит в обрыве цепей молекулами тормозящей добавки или некоторыми молекулами продуктов распада. Скорее всего, механизм обрыва представляет собой отрыв атома водорода метил-радикалом от молекулы пропилена или изобутилена с образованием метана и более устойчивого радикала (аллил или изобутенил-радикала), о судьбе которого пока мы мало знаем. При этом процесс 8) в схеме учитывает как самоторможение распада бутана собственными продуктами (например, пропиленом), так и торможение добавками ингибитора (пропилен или изобутилен). Действительно, в свете того, что добавки изобутилена замедляют распад бутана сильнее,

чем добавки пропилена, а атом водорода не является при распаде бутана основным радикалом, развивающим цепь, трудно предположить, что торможение происходит путем присоединения CH_3-радикала к тормозящей добавке. Если в случае пропилена получается довольно сложный радикал, устойчивость которого не очевидна, и надо предположить, что имеет место перестройка его благодаря миграции атома водорода в более устойчивый третичный изобутил-радикал, то для изобутилена такое присоединение вообще невозможно ввиду того, что получаемый на этом пути сложный радикал, как показали наши расчеты по методу переходного состояния, должен тут же распадаться на исходные изобутилен и метил. Неустойчивость образующегося при этом $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > \underset{|}{C} - CH_2 - CH_3$ следует также и из правила Райса. Допустить, что торможение пропиленом и изобутиленом представляет собой две различного типа реакции, менее вероятно, чем допустить, что эти вещества по отношению к метил-радикалам должны вести себя в первом приближении одинаково.

Остается, таким образом, предположить, что реакции торможения в случае распада бутана осуществляются путем отрыва атома водорода от метильной группы молекулы изобутилена или пропилена CH_3-радикалом. Из некоторых работ известно, что энергии активации такого рода реакций обычно малы (8—10 ккал) [17].

Если мы примем это представление, то довольно хорошо объясняется наблюдаемое нами более сильное торможение распада бутана изобутиленом по сравнению с пропиленом, так как у изобутилена энергия активации отрыва атома водорода метил-радикалом меньше, чем в случае пропилена; и в том, и в другом случае при этом образуются довольно устойчивые аллил и изобутенил-радикалы. Кроме того, что с усложнением молекулы при переходе от пропилена к изобутилену уменьшается энергия активации отрыва атома водорода, у изобутилена имеются две CH_3-группы, отрывом H от которых может произойти застопоривание реакционных цепей [18].

Обозначим концентрации участвующих в реакциях схемы исходных и промежуточных веществ следующим образом:

$$[C_4H_{10}] = x_0; \quad [\overline{C_3H_5}] = x_2; \quad [\textit{изо-}\overline{C_4H_9}] = x_4.$$
$$[\overline{CH_3}] = x_1; \ [C_3H_7] = x_3 \text{ и } [C_3H_6] = y \, \{\text{или } [\textit{изо-}C_4H_8]\}.$$

Скорость распада бутана W можно представить в виде:

$$W = \frac{dx_0}{dt} = k_1x_0 + k_2x_0 + k_3x_0x_1 + k_4x_0x_2. \tag{1}$$

Пользуясь методом стационарных концентраций $\left(\frac{dx_i}{dt} = 0\right)$, для изменения части углеводорода, находящейся в виде радикалов, можем записать систему алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} k_1x_0 - k_3x_0x_1 + k_5x_3 + k_6x_4 - k_5x_1 - k_8x_1y &= 0, \\ 2k_2x_0 - k_4x_0x_2 &= 0, \\ k_1x_0 - k_5x_3 &= 0, \\ k_3x_0x_1 + k_4x_0x_2 - k_6x_4 &= 0. \end{aligned} \tag{2}$$

Решение системы уравнений (2) дает для стационарных концентраций радикалов в зоне реакции значения:

$$x_1 = \frac{2(k_1 + k_2)x_0}{k_{ст} + k_{тор}y}; \quad x_2 = \frac{2k_2}{k_4}, \qquad x_3 = \frac{k_1x_0}{k_5}; \quad x_4 = \frac{(k_3x_1 + 2k_2)x_0}{k_6}. \tag{3}$$

Подставив значения (3) в (1), получаем для скорости выражение:

$$W = (k_1 + 3k_2)\,x_0 + \frac{2k_3(k_1+k_2)\,x_0^2}{k_{ст} + k_{тор}\,y}. \qquad (4)$$

Но уравнение (4) имеет тот же вид, что и уравнение, которое было получено одним из нас для описания кинетики заторможенного добавками распада парафинов [6].

В уравнении (4) член $(k_1 + 3k_2)\,x_0$ выступает в роли остаточной скорости при условии, если концентрация распадающегося углеводорода выбирается для всех опытов одной и той же. Изменение же концентрации углеводорода в течение опыта не оказывает влияния на сравнительные величины W, так как эти скорости вычислены для одной и той же доли распавшегося вещества.

Уравнению (4) можно придать форму:

$$\frac{1}{W - W_0} = \frac{k_{ст}}{2k_3\,(k_1 + k_2)\,x_0^2} + \frac{k_{тор}}{2k_3\,(k_1 + k_2)\,x_0^2}\,y \qquad (5)$$

В выражении (5) $W_0 = (k_1 + 3k_2)\,x_0$ вычисляется, а

$$A = \frac{k_{ст}}{2k_3\,(k_1 + k_2)\,x_0^2} \text{ и } B = \frac{k_{тор}}{2k_3\,(k_1 + k_2)\,x_0^2}$$

являются опытными величинами, находимыми по ординате вначале и наклону прямой (рис. 1); найденные значения A, B и W_0 сведены в табл. 6.

Таблица 6

t°C	Добавка C_3H_6		Добавка *изо*-C_4H_8		W_0
	A	B	A	B	
548	$1{,}7 \cdot 10^5$	$1{,}95 \cdot 10^{10}$	$1{,}7 \cdot 10^5$	$3{,}4 \cdot 10^{10}$	$0{,}34 \cdot 10^{-6}$
573	$1 \cdot 10^5$	$1{,}7 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^5$	$2{,}27 \cdot 10^{10}$	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$

Для вычисления значений констант скоростей реакций торможения и обрыва цепей на стенках по опытным значениям величин A и B необходимо знание констант k_1, k_2 и k_3, т. е. скоростей реакций зарождения и развития цепей.

По величине W_0 и отношению констант k_1 и k_2, которые, в свою очередь, определяются соотношением метана и этана в продуктах и равно 70/30 [16], можно определить значение k_1 и k_2 по величинам стерического фактора и энергии активации реакции (3) ($s = 10^{-3}$; $E = 8{,}3$ ккал) [17] можно вычислить теоретически значение k_3. На основании значений k_1, k_2 и k_3 легко вычисляются константы скоростей реакций торможения добавкой ($k_{тор}$) и обрыва цепей на стенке ($k_{ст}$).

Знание констант k_3 и $k_{тор}$ позволяет оценить длину цепи, вычисляемую по формуле

$$v = \frac{\text{скорость реакции развития цепи}}{\text{скорость реакции торможения}} = \frac{k_3 x_0}{k_{тор}\,y}. \qquad (6)$$

Полученные таким путем расчетные величины сведены в табл. 7, из которой видно, что длина цепи изменяется от одного звена до 30—70 звеньев в зависимости от концентрации добавки при изменении ее от насыщающей до минимальной.

Значения констант скоростей взяты в единицах моль/л·мин. Концентрация CH_3-радикалов в зоне реакции изменяется от 10^{-9} до 10^{-11} моль/л

в зависимости от концентрации добавки. Поскольку стерический фактор реакции 8) неизвестен, мы воздержались пока от оценки энергии активации процесса торможения по величине $k_{тор}$. От оценки энергии активации

Таблица 7

Константа скоростей реакций	Добавка C_3H_6		Добавка *изо*-C_4H_8	
	548°C	573°C	548°C	573°C
k_1	$7,4\cdot10^{-4}$	$3,9\cdot10^{-3}$	$7,4\cdot10^{-4}$	$3,9\cdot10^{-3}$
k_2	$3,2\cdot10^{-4}$	$1,7\cdot10^{-3}$	$3,2\cdot10^{-4}$	$1,7\cdot10^{-3}$
k_3	$1,8\cdot10^{8}$	$2,1\cdot10^{8}$	$1,8\cdot10^{-8}$	$2,1\cdot10^{8}$
$k_{тор}$	$3\cdot10^{8}$	$1,7\cdot10^{9}$	$5,2\cdot10^{-8}$	$2,3\cdot10^{9}$
$k_{ст}$	$2,6\cdot10^{3}$	$1\cdot,0^{4}$	$2,6\cdot10^{3}$	$1\cdot10^{4}$
ν	1,5—60	1—30	1—70	1—20

из отношения коэффициентов B при различных температурах мы также пока воздержались, вследствие малого интервала температур в опытах, что, естественно, может привести к ошибкам.

Выводы

1. Изучена кинетика термического распада бутана при давлении 1—30 мм и при температурах 548 и 573° С и показано, что распад является самотормозящейся реакцией, кинетика которой подчиняется уравнению Динцеса — Фроста.

2. Изучена кинетика распада бутана в присутствии различных концентраций добавок изобутилена и пропилена при давлении распадающегося бутана, равном 10 мм, и температурах 548 и 573° С, и показано, что эта кинетика описывается уравнением, предложенным одним из нас, и методом «прямой» показано, что распад бутана является цепной реакцией.

3. Показано, что добавки изобутилена сильнее тормозят распад бутана, чем добавки пропилена в одинаковых условиях опытов.

4. Показано, что тормозящее действие замедлителей на распад с увеличением температуры уменьшается, и при этом различие в тормозящем действии изобутилена и пропилена сглаживается.

5. Механизм тормозящего действия добавок изобутилена и пропилена на распад бутана состоит в обрыве реакционных цепей путем превращения активного радикала, развивающего цепь (CH_3) в неактивный.

6. На основе конкретной схемы радикально-цепного механизма распада бутана выведено уравнение для скорости реакции с учетом действия тормозящих добавок, которое находится в согласии с уравнением, выведенным из общей теории торможения добавками [6].

7. На основе опытных данных и выведенного уравнения (5) дана оценка значений констант элементарных реакций торможения и обрыва цепей на стенках.

8. Вычислена длина цепи при распаде бутана и показано, что она уменьшается с увеличением тормозящей добавки и в состоянии насыщения добавкой средняя длина цепи равна единице.

9. Оценена концентрация CH_3-радикалов в зоне распада.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила
14. VII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Динцес, А. Д. Степухович, А. В. Фрост, Журн. общ. химии, 7, 1754, 1937.
2. А. Д. Степухович, А. Г. Финкель, Журн. физ. химии, 26, 1413, 1952.
3. А. Д. Степухович, Э. С. Швер, Журн. физ. химии, 27, 1013, 1953.
4. А. И. Динцес, А. Д. Степухович, А. В. Фрост, Бюлл. ГИВД 6, 4, 1934.
5. А. Д. Степухович, Журн. общ. химии, 15, 342, 1945; Журн. физ. химии, 24, 513, 1950.
6. А. Д. Степухович, ДАН, 89, 5, 1953.
7. Frey a. Happ, Ind. Eng. Chem., 25, 441, 1933.
8. W. W. Heckert a. E. Mack, Journ. Am. Chem. Soc., 51, 2700, 1929.
9. L. S. Echols a. R. N. Pease, Journ. Am. Chem. Soc., 58, 1317, 1936.
10. Staveley, Proc. Roy. Soc. A, 162, 4557, 1937.
11. Frey, Ind. Eng. Chem., 26, 198, 1934.
12. F. O. Rice, Journ. Am. Chem. Soc., 53, 1959, 1931.
13. F. O. Rice a. Herzfeld, Journ. Am. Chem. Soc., 51, 284, 1934.
14. А. И. Динцес, А. В. Фрост, ДАН, 4, 153, 1933.
15. Н. Н. Семенов, Успехи химии, 20, 637, 1951; 21, 641, 1952.
16. F. O. Rice, W. R. Johnston a. B. L. Evering, Journ. Am. Chem. Soc., 54, 3529, 1932.
17. A. F. Trotman-Dickenson a. E. W. B. Steacil, Journ. Am. Chem. Soc., 72, 2310, 1950; Journ. Chem. Phys., 19, 329, 1951.
18. А. Д. Степухович, Э. С. Швер, ДАН, 89, 6, 1953.

О СВЯЗИ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРАМИ НАЧАЛА РЕАКЦИЙ И ИЗМЕНЕНИЯМИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ОДНОТИПНЫХ РЕАКЦИЙ

В. А. Комаров

Принято считать, что величина скорости химической реакции не может быть предсказана на основании данных по изменению свободной энергии соответствующего процесса. Последняя целиком определяется начальным и конечным состоянием системы, тогда как скорость химической реакции зависит и от промежуточных состояний, от пути реакции. Теория промежуточных состояний, как известно, дает метод вычисления скорости реакций, исходя из учета свойств реагирующих молекул. Результаты таких вычислений, в большинстве случаев, весьма плохо сходятся с экспериментальными данными. Значение этой теории заключается преимущественно не в ее способности количественно предсказать скорость реакции, а в том, что предоставляется возможность лучшего проникновения во взаимную связь термодинамических и кинетических величин.

В литературе имеется ряд исследований, результаты которых говорят о наличии такой связи. Эти исследования касаются изучения скорости реакций для ряда близких по своему химическому составу веществ.

Например, при изучении влияния структуры на реакции замещенных бензойных кислот [1] было показано соответствие действия заместителей в мета- и пара-положений на константы скорости и константы равновесия.

Для многих обратимых реакций окисления кислородом некоторых красителей было найдено, что логарифмы скорости окисления при постоянной величине pH линейно связаны с величиной окислительно-восстановительного потенциала систем [2].

Интересные результаты были получены при исследовании гидрирования двойных смесей различных классов непредельных соединений. Так, С. В. Лебедев показал [3—5], что компоненты смеси этиленовых производных одной и той же степени замещения гидрируются одновременно, а различных степеней замещения — последовательно. При гидрировании двойных смесей неорганических соединений В. В. Ипатьев и сотрудники [6, 7] обнаружили, что порядок вытеснения металлов из растворов их солей при их совместном присутствии определяется величиной равновесного потенциала металла. Основываясь на результатах этих работ, они изучили гидрирование смесей ароматических углеводородов [8], для которых имелись данные по величинам свободных энергий, причем обнаружили, что в том случае, когда в смеси находятся однотипные соединения, распределение водорода между отдельными компонентами смеси происходит в соответствии с величинами свободных энергий протекающих реакций. Константа гидрирования двойной смеси, вычисленная на основании свободных энергий гидрирования отдельных компонентов, удовлетворительно совпадала с найденной из опытных данных, несмотря на применение различных катализаторов и изменение условий гидрирования.

Приведенные выше данные показывают, что для близких по составу соединений попытки установления количественной связи между кинетическими и термодинамическими величинами, характеризующими те или иные реакции этих соединений, могут привести к положительным результатам.

Температура, при которой та или иная реакция становится заметной, поддающейся измерению, обычно называется температурой начала химической реакции. Последняя, не являясь ни константой вещества, подоб-

ной, например, удельному весу, ни константой реакции, подобной изменению свободной энергии, представляет определенный интерес как одна из характеристик вещества и способности этого вещества к определенной химической реакции.

Несмотря на условность самого понятия «температура начала химической реакции», оно имеет определенный смысл, так как, сопоставляя такие «температуры начала» ($T_н$) в этом случае, когда они определены одним и тем же методом, с одинаковой точностью, мы в сущности сопоставляем температуры, при которых скорости реакций одинаковы. В таком случае температуру начала реакций следует рассматривать как величину кинетическую.

Реакция восстановления окислов металлов водородом

Н. Н. Бекетовым, а впоследствии другими авторами, проведено много исследований по определению температур начала восстановления окислов металлов водородом [9—11], причем оказалось что $T_н$ могут для одного и того же окисла колебаться в известных пределах, преимущественно в зависимости от чувствительности метода, примененного для их определения.

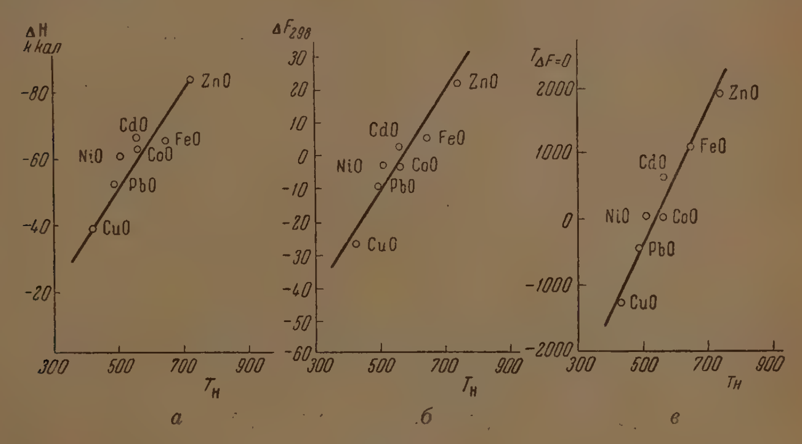


Рис. 1.

а — зависимость между $T_н$ и $-\Delta H$, для восстановления окислов водородом;
б — зависимость между $T_н$ и ΔF°_{298} для восстановления окислов водородом;
в — зависимость между $T_н$ и $T_{\Delta F=0}$ для восстановления окислов водородом

Работая в этой области, мы полагали, что температура начала реакции восстановления зависит от прочности соответствующих окислов. Прочность окислов может быть охарактеризована в первом приближении величиной теплоты образования, приходящейся на один атом кислорода [12].

На рис. 1*а* приводятся соответствующие данные, показывающие наличие связи между $-\Delta H$ образования окисла и величиной $T_н$. Более ясная картина обнаруживается при сопоставлении изменения свободной энергии реакции восстановления окисла с температурой начала этой реакции (рис. 1*б*).

Полагая $-\Delta H$ и ΔS не зависящими от температуры, что вносит некоторую погрешность, можно по уравнению

$$\Delta F^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S \qquad (1)$$

вычислить температру, для которой изменение свободной энергии реакции равняется нулю. Величина $T_{\Delta F=0}$ будет различной для окислов, отличающихся по составу. Откладывая в прямоугольных координатах температуру начала восстановления окислов $T_н$ в зависимости от $T_{\Delta F=0}$(рис. 1в), получим для области средних температур восстановления почти линейную зависимость.

Следует указать, что для легковосстанавливающихся окислов (CuO и некоторые другие) $T_{\Delta F=0}$ будет величиной отрицательной, что является физическим абсурдом и свидетельствует, кроме возможного влияния неучета температурной зависимости величин—ΔH и ΔS, об отсутствии такой температуры, при которой изменение свободной энергии реакции становится равным нулю. Тем не менее при использовании вычисленных отрицательных величин $T_{\Delta F=0}$ точки на графике удовлетворительно укладываются в общую закономерность. Данные, использованные при построении графиков, приводятся в табл. 1, причем для $T_н$ взяты данные Глезера [9], а остальные величины ($-\Delta H^0_{298}$, ΔF^0_{298} и $T_{\Delta F=0}$) вычислены нами, исходя из значений ΔH и ΔS образования окислов, принятых в справочной литературе [13].

Таблица 1

Окислы	CuO	ZnO	CdO	NiO	FeO	CoO	PbO	MnO
$T_н$, °K	423	725	555	503	643	560	484	1573
$-\Delta H^\circ_{298}$, ккал/г-атом O	—38,5	—83,5	—65,2	—58,9	—64,3	—63,2	—52,06	—96,7
ΔF°_{298} ккал/моль . . .	26,98	21,69	3,49	— 2,78	5,73	— 2,78	— 9,46	36,8
$T_{\Delta F=0}$, °K	1272	1910	565	84	1080	85	—450	5725

Отметим, что все точки кривых относятся к окислам общей формулы MeO, имеющим в большинстве случаев одну и ту же кристаллическую структуру — решетку каменной соли. При одновременном использовании данных для окислов, имеющих другие общие формулы (Me_2O_3 и др.), зависимость $T_н$ от ΔF^0_{298} и $T_{\Delta F=0}$ реакции становится менее явно выраженной.

Против проведенных нами сопоставлений может быть сделано следующее существенное возражение: известно, что реакционноспособность препарата того или иного окисла может быть весьма различной в зависимости от способа и условий получения образца окисла: возможно ли в таком случае говорить о какой-то определенной температуре начала восстановления окисла?

Действительно, многими авторами [9, 14], в том числе и нами [11], показано, что температура восстановления окисла зависит от способа и условий приготовления окисла. Однако она также зависит от химической природы окисла, причем эта зависимость является обычно преобладающей.

Имеющиеся в литературе термодинамические величины являются средними статистическими значениями для массивного компактного состояния. Имеются также данные относительно изменения свободной энергии процессов перехода вещества из активного в неактивное состояние. Так, значения константы реакции для активного состояния вещества могут отличаться от соответствующих значений для неактивного компактного вещества в тысячи раз [15].

Изложенное выше объясняет приблизительный характер обнаруженной нами закономерности, а также некоторую затруднительность использования ее для практических целей.

Реакция диссоциации карбонатов

Одним из удобных методов исследования процессов диссоциации карбонатов является термический анализ [16]. Кривые нагревания, полученные при термическом анализе, позволяют установить температуру начала процесса, его максимального развития и окончания. Полученные разными авторами данные могут, в известной степени, отличаться друг от друга, так как кроме влияния активности исследуемых образцов карбонатов будут также сказываться условия получения термограмм — величина навески, плотность набивки, скорость вращения барабана, которые, как правило, не одинаковы в исследованиях различных авторов. Для нашей цели следует поэтому использовать данные одного исследования, охватывающего возможно большее число карбонатов. После ознакомления с соответствующей литературой мы остановились на данных, полученных А. И. Цветковым [17].

Таблица 2

Минералогическое наименование	Химическая формула	Температура теплового эффекта диссоциации, °C		Чистота продукта в %
		начало	максимум	
Кальцит	$CaCO_3$	860	920	99,97
Магнезит	$MgCO_3$	550	610	98,9
Сидерит	$FeCO_3$	470	540	76,4
Смитсонит	$ZnCO_3$	370	450	96,6
Арагонит	$CaCO_3$	860	920	100,0
Витерит	$BaCO_3$	>1100	—	100
Стронцианит	$SrCO_3$	1170	—	100
Церуссит	$PbCO_3$	315	340	98,95

Сводка результатов исследования термограмм индивидуальных карбонатов общей формулы $MeCO_3$ приводится в табл. 2. При оценке данных по температурам тепловых эффектов, помещенных в табл. 2,

Таблица 3

Вещество	S кал/град.× × моль	$\Delta H°_{298}$ ккал/моль
Кальцит	22,2	— 289,5
Арагонит	21,2	— 289,54
Магнезит	17,7	— 268
Сидерит	22,2	— 172,8
Смитсонит	19,7	— 193,3
Витерит	26,8	— 240,9
Стронцианит	23,3	— 290,4
Церуссит	31,3	— 168,0
CaO	9,5	— 151,7
MgO	6,4	— 146,1
FeO	14,2	— 64,3
ZnO	10,4	— 83,5
BaO	16,8	— 133
SrO	13,0	— 140,8
$PbO_{красн}$	16,9	— 52,06
$PbO_{желт}$	18,3	— 65,0

следует иметь в виду, что только данные для стронцианита и витерита относятся к синтетическим препаратам, имеющим состав, указываемый химической формулой.

Остальные данные относятся к природным продуктам, содержание в которых карбонатов иногда значительно отклонялось от теоретической формулы. Степень чистоты исследованных А. И. Цветковым карбонатов характеризуется данными, приведенными в последнем столбце табл. 2.

Таблица 4

Реакция	ΔF°_{298} кал/моль	$T_{\Delta F=0}$, °K	$T_н$, °K	ΔF°_{298} кал/моль
$CaCO_3$ (кальцит) = $CaO + CO_2$	32,93	1152	1133	31,26
$CaCO_3$ (арагонит) = $CaO + CO_2$	32,67	1125	1133	—
$MgCO_3$ = $MgO + CO_2$	15,6	690	823	15,81
$FeCO_3$ = $FeO + CO_2$	1,24	325	743	6,95
$ZnCO_3$ = $ZnO + CO_2$	2,91	366	643	4,40
$BaCO_3$ = $BaO + CO_2$	1,22	327	>1373	52,33
$PbCO_3$ = $PbO_{красн} + CO_2$	10,57	585	—	10,16
$PbCO_3$ = $PbO_{желт} + CO_2$	2,80	224	588	—
$SrCO_3$ = $SrO + CO_2$	42,98	1350	1443	42,61

Величины ΔF^0_{298} и $T_{\Delta F=0}$ были вычислены нами на основании данных по энтальпии образования карбонатов и окислов, а также величин энтропий соответствующих соединений, взятых из справочной литературы. Указанные термодинамические величины известны для всех перечисленных выше карбонатов. В табл. 3 приводятся исходные данные для вычисления ΔF^0_{298} и $T_{\Delta F=0}$, а в табл. 4— полученные результаты. Для энтропии и энтальпии образования CO_2 взяты значения 51,08 кал/град. × × моль и, соответственно, 94,05 ккал/моль. В последнем столбце табл. 4 приводятся величины для ΔF^0_{298}, взятые из другого источника [18].

Таблица 5

Вещество	ΔH°_{298}, ккал/моль	S, кал/град. × × моль
$CaCO_3$ (кальцит)	— 289,5	28,2
$CaCO_3$ (арагонит)	— 289,54	21,2
$SrCO_3$	— 290,4	23,0
$BaCO_3$	— 243,9	26,8

Из рассмотрения данных табл. 4 можно сделать вывод, что между ΔF^0_{298} и $T_н$, а также $T_{\Delta F=0}$ и $T_н$ реакций диссоциации карбонатов существует линейная зависимость. Правда, имеется одно исключение — это карбонат бария; однако отклонение в этом случае от общей закономерности имеет, как нам кажется, весьма вероятное объяснение. Высокая температура диссоциации $BaCO_3$ не вызывает, повидимому, сомнений. При графическом рассмотрении данных табл. 4, последние совершенно выпадают из общей закономерности, хотя и получены на основании использования термограмм чистого синтетического препарата.

В этом случае, вероятно, следует подвергнуть сомнению верность термодинамических величин, что указывает сопоставление их для ряда Ca — Sr — Ba (табл. 5) [13]. Вероятно, величины — ΔH^0_{298} и S обра-

зования карбоната не точны и приводят к слишком низким значениям для ΔF^0_{298} и $T_{\Delta F=0}$ реакции диссоциации карбоната бария.

Следует оговорить, что температуру начала реакции диссоциации карбоната свинца мы сопоставляем с термодинамическими величинами, полученными в предположении, что диссоциация приводит к образованию желтой модификации PbO. Такое предположение находится в соответствии с большей устойчивостью желтой модификации при высоких температурах, а также с имеющимися в литературе [9] данными о том, что при окислении поверхности свинца при высоких температурах (500—700°) окисленный слой состоит из двух частей — прилегающей к металлу красной модификации и наружной желтой модификации.

Несмотря на наличие рассмотренного выше исключения, нельзя, очевидно, объяснить случайностью то обстоятельство, что данные для шести углекислых солей не плохо укладываются на одну прямую.

Обнаруженную линейную зависимость между температурой начала реакции диссоциации карбонатов и термодинамическими величинами ΔF^0_{298} и $T_{\Delta F=0}$ для этих же реакций можно использовать для приблизительного предсказания температуры начала диссоциации карбоната, если возможно вычислить указанные термодинамические величины, и, обратно, для приближенного нахождения изменений свободной энергии реакции диссоциации карбоната, если экспериментально определена температура начала его диссоциации.

Восстановление окислов металлов спиртами

В настоящем разделе работы проведено сопоставление температур начала реакций ($T_н$) с изменениями свободной энергии при соответствующих реакциях (ΔF^0_{298}), а также температурами, при которых это изменение становится равным нулю для реакции взаимодействия спиртов с окислами металлов.

Из спиртов мы выбрали этиловый и изопропиловый по причине того, что для них известны [20] изменения свободной энергии реакции дегидрирования.

Для реакции

$$C_2H_5OH = C_2H_4O + H_2, \quad (2)$$

$$\Delta F^\circ_T = 11\,400 - 4{,}0T \ln T + 9{,}1T. \quad (3)$$

Для реакции

$$C_3H_7OH = C_3H_6O + H_2, \quad (4)$$

$$\Delta F^\circ_T = 13\,500 - 4{,}0T \ln T - 3{,}0T. \quad (5)$$

Изменение свободной энергии интересующих нас реакций

$$C_2H_5OH + MeO = C_2H_4O + Me + H_2O \quad (6)$$

и

$$C_3H_7OH + MeO = C_3H_6O + Me + H_2O \quad (7)$$

могло быть вычислено при использовании уравнений изменения свободных энергий реакций (2) и (4), а также уравнений изменения свободной энергии реакции образования воды и соответствующего окисла.

Для изменения свободной энергии образования воды мы использовали следующее уравнение:

$$\Delta F^\circ_T = -56\,565 + 1{,}603T \ln T - 0{,}365 \cdot 10^{-3}T^2 - 91{,}18T^{1/2} + 2{,}72T. \quad (8)$$

Примененные при расчетах уравнения свободной энергии образования окислов металлов взяты из справочной литературы [21].

Кроме вычисления ΔF^0_{298} реакций (6) и (7), используя те же уравнения, были вычислены температуры, при которых изменения свободной энергии становятся равными

нулю. При вычислении $T_{\Delta F=0}$ были сделаны некоторые упрощения, не имевшие существенного влияния на точность результатов. Эти упрощения касались ряда второстепенных членов в уравнении для изменения свободной энергии

$$\Delta F^{\circ}_{T} = \Delta F_0 + aT \ln T + b \cdot 10^{-3}T^2 + c \cdot 10^{-6}T^3 + dT^{1/2} + eT^{1/2}. \quad (9)$$

Именно приближенно принимали $\lg T = 3$, в членах с T в квадрате, кубе и под корнем квадратным $T = 1000$. Тогда из уравнения (9), полагая одновременно $\Delta F^0_T = 0$, получаем

$$T_{\Delta F=0} \approx -\frac{\Delta F^{\circ} + bc^3 + c \cdot 10^3 + d\sqrt{10^3}}{e + 6{,}9a}. \quad (10)$$

Результаты вычисления величин ΔF^0_{298} и $T_{\Delta F=0}$ реакции (6) для ряда окислов, а также экспериментально определенные величины температур начала реакции разложения этилового спирта ($T_н$) приводятся в табл. 6.

Таблица 6

Реакция	ΔF°_{298}, ккал/моль	$T_{\Delta F=0}$, °K	$T_н$, °K
$C_2H_5OH + MgO = C_2H_4O + Mg + H_2O$	+ 91173	3280	646
$C_2H_5OH + MnO = C_2H_4O + Mn + H_2O$	+ 41590	3400	615
$C_2H_5OH + {}^1/_2\ TiO_2 = C_2H_4O + {}^1/_2\ Ti + H_2O$	+ 55251	2420	628
$C_2H_5OH + {}^1/_3\ Cr_2O_3 = C_2H_4O + {}^2/_3\ Cr + H_2O$	+ 39535	1580	593; 548
$C_2H_5OH + ZnO = C_2H_4O + Zn + H_2O$	+ 29192	1340	603
$C_2H_5OH + CdO = C_2H_4O + Cd + H_2O$	+ 9600	492	560
$C_2H_5OH + 2CuO = C_2H_4O + Cu_2O + H_2O$	— 11748	— 293	—
$C_2H_5OH + Cu_2O = C_2H_4O + 2Cu + H_2O$	— 21300	— 762	473

Температура начала реакции разложения спирта находилась нами при помощи индикатора — раствора солянокислого гидроксиламина, подщелоченного до нейтральной реакции и содержащего несколько капель метилоранжа, а также по началу газообразования.

Опыт ставился таким образом, что при постепенно повышающейся температуре печи и постоянной подаче спирта через короткие промежутки времени производился отсчет объема газа в газометре, присоединенном к реакционной системе. Откладывая объем газа в газометре, в зависимости от времени получали кривую газообразования (рис. 2). Начальная пологая часть этой кривой, соответствующая тепловому расширению газа, переходит в восходящую ветвь вследствие все увеличивающегося с ростом

Таблица 7

Окисел	Спирт	Температура начала реакции, °C			
		по газообразованию		по индикации	
		I	II	I	II
TiO_2	Этиловый	355	353	367	370
MnO	Изопропиловый	255	254	258	270

температуры выделения газа за счет разложения спирта. По точке перегиба кривой легко установить температуру начала реакции.

Данные для $T_н$, полученные из параллельных опытов по кривым газообразования, а также по появлению ацетальдегида или ацетона в индикаторной склянке, обнаруживают хорошую воспроизводимость.

Некоторые данные опытов по определению $T_н$ приводятся для примера в табл. 7.

То обстоятельство, что температуры начала реакции, полученные индикаторным методом и по началу газообразования, удовлетворительно сходятся друг с другом, показывает, что окислы начинают действовать как катализаторы разложения спирта практически сразу после начала реакции (6) и, соответственно, (7). Между легко восстанавливающимися и практически не восстанавливающимися окислами имеется, однако, различие в том, что $T_н$ по газообразованию для первых обычно ниже, чем полученная по индикаторному методу; для трудновосстанавливающихся окислов имеет место обратное. Причина такого явления заключается в том, что у трудновосстанавливающихся окислов газообразование начинается одновременно с образованием карбонильных соединений, вследствие чего образование газа становится заметным немедленно, а образование альдегида или ацетона — лишь тогда, когда пары их дойдут до индикаторной склянки; для легковосстанавливающихся окислов образование карбонильных соединений начинается заметно раньше, чем образование газа (водорода).

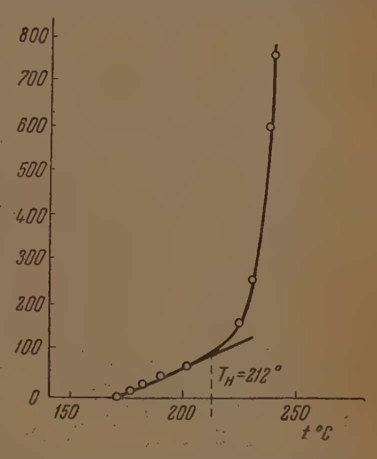


Рис. 2. Кривая газообразования при взаимодействии Cr_2O_3 (из гидрата) с изопропиловым спиртом

В табл. 8 содержатся вычисленные нами величины ΔF^0_{298} и $T_{\Delta F=0}$ реакции (7) для ряда окислов, а также найденные нами значения $T_н$ реакции разложения изопропилового спирта.

Таблица 8

Реакция	$\Delta F°$ ккал/моль	$T_{\Delta F=0}$, °K	$T_н$, °K
$C_3H_7OH + MgO = C_3H_6O + Mg + H_2O$	89649	2485	608
$C_3H_7OH + MnO = C_3H_6O + Mn + H_2O$	40067	1720	528
$C_3H_7OH + {}^1/_2\ TiO_2 = C_3H_6O + {}^1/_2\ Ti + H_2O$	53800	1680	555
$C_3H_7OH + {}^1/_3\ Cr_2O_3 = C_3H_6O + {}^2/_3\ Cr + H_2O$	34090	1130	523; 488
$C_3H_7OH + ZnO = C_3H_6O + Zn + H_2O$	27728	950	513
$C_3H_7OH + CdO = C_3H_6O + Cd + H_2O$	8086	398	—
$C_3H_7OH + 3Fe_2O_3 = C_3H_6O + 2Fe_3O_4 + H_2O$	3698	435	488
$C_3H_7OH + 2CuO = C_3H_6O + Cu_2O + H_2O$	—22805	—250	460
$C_3H_7OH + Cu_2O = C_3H_6O + 2Cu + H_2O$	—11187	—106	460

Приведенные в табл. 6 и 8 данные показывают, что между величинами $T_н$ и ΔF^0_{298} и, соответственно, $T_{\Delta F=0}$ для обеих реакций (6) и (7) существует определенно выраженная зависимость. Для реакции (7) эта за-

висимость строго линейная, для реакции (6) — выражается восходящей кривой.

Следует отметить, что такой результат был получен несмотря на то, что расчет термодинамических величин был произведен нами с использованием довольно приближенных уравнений (3) и (5), а при вычислении $T_{\Delta F=0}$, кроме того, был допущен ряд упрощений.

Существенным отступлением от обнаруженной закономерности является наличие двух значений $T_н$ для окиси хрома. В обеих реакциях (6) и (7) для Cr_2O_3, полученной из бихромата, мы имеем значения $T_н$, лучше укладывающиеся в прямолинейную зависимость, чем значения $T_н$ для Cr_2O_3, полученной прокаливанием гидроокиси. Повидимому, следует предположить, что исследованные нами два препарата Cr_2O_3 различного способа получения могут обладать различной активностью в смысле различной степени энергетической ненасыщенности [22], что может объяснить имеющееся расхождение в величинах $T_н$.

Представляет интерес, как нам кажется, факт наличия различного типа зависимости между $T_н$ и величинами ΔF^0_{298} и, соответственно, $T_{\Delta F=0}$ для реакций с этиловым и изопропиловым спиртами. Мы предполагаем, что различие это связано, вероятно, с различной степенью устойчивости образующихся продуктов ацетальдегида и ацетона [23]. В то время как ацетон при сравнительно низких температурах опыта не изменяется, менее стойкий ацетальдегид частично претерпевает дальнейшие превращения, причем это обстоятельство приводит к возможности начала реакции (6) при более низких температурах.

Теоретическое обоснование полученных результатов

Из изложенного выше следует, что нами была получена линейная зависимость $T_н$ от ΔF^0_{298}, и, соответственно, $T_{\Delta F=0}$ для реакций восстановления окислов металлов общей формулы MeO водородом, реакций диссоциации карбонатов общей формулы $MeCO_3$ и реакций восстановления окислов металлов изопропиловым спиртом.

Все реакции, обнаруживающие указанную выше закономерность, являются однотипными, т. е. такими химическими реакциями, в которых каждому компоненту одной реакции соответствует одинаковый по структуре и агрегатному состоянию компонент другой реакции. Для таких реакций В. А. Киреевым [18] показано наличие некоторых закономерностей — приблизительное постоянство изменения энтропии, возможность вычисления константы равновесия реакции по ее тепловому эффекту и константе равновесия и тепловому эффекту однотипной реакции.

Рассмотрим вопрос о связи температуры начала реакции с величиной изменения свободной энергии для двух однотипных реакций в общем виде. Пусть имеем две реакции:

$$A + B = C + D, \tag{11}$$

$$A' + B = C' + D, \tag{12}$$

где при температуре опыта A и A', C и C' — твердые, а B и D — газообразные вещества. (Например, $FeO + H_2 = Fe + H_2O$ и $MnO + H_2 = Mn + H_2O$.) Предполагая, что реакции (11) и (12) осуществляются в одинаковых условиях в отношении количеств реагирующих веществ, т. е., что для реакции взяты эквивалентные количества твердых веществ A и A' и что парциальное давление вещества B в обоих случаях почти равно общему

давлению, имеем, что скорость реакций (11) и (12) в направлении слева направо могут быть выражены, соответственно уравнениями*

$$-\frac{d[A]}{d\tau}=K'[A][B] \tag{13}$$

и

$$-\frac{d[A']}{d\tau}=K''[A'][B]. \tag{14}$$

Очевидно, что если $-\frac{d[A]}{d\tau}\approx-\frac{d[A']}{d\tau}$, что принимается нами для температур начала реакции, и концентрация (количество) вещества B в обоих случаях одинакова, а $[A]\approx[A']$, то K' должно быть равно K'', т. е. при температурах начала реакции константы скорости реакции будут приблизительно одинаковы.

Аналогичным образом рассуждая, можно показать, что константы скорости обратных реакций в этих условиях будут также приблизительно одинаковы. Действительно, для рассматриваемых двух однотипных реакций они выразятся следующими уравнениями:

$$-\frac{d[C]}{d\tau}=K'''[C][D], \tag{15}$$

$$-\frac{d[C']}{d\tau}=K''''[C'][D]. \tag{16}$$

Принимая $-\frac{d[C]}{d\tau}\approx-\frac{d[C']}{d\tau}$, а также концентрацию вещества $D\sim$ в в обоих случаях одинаковой и $[C]\approx[C']$, имеем, что $K'''\approx K''''$.

Следует отметить, что если даже скорости обратных реакций не были бы приблизительно одинаковыми, в рассматриваемый нами начальный период реакции это обстоятельство практически не оказало бы влияния на суммарную скорость реакции. Константы равновесия рассматриваемых нами реакций (11) и (12) будут, соответственно, равны:

$$K_1'=\frac{[C_p][D_p]}{[A_p][B_p]}, \tag{17}$$

$$K_1''=\frac{[C_p'][D_p]}{[A_p'][B_p]}, \tag{18}$$

где „p" указывает равновесные концентрации компонентов реагирующей смеси.

Изменение свободной энергии реакции для любых концентраций реагирующих веществ может быть выражено в нашем случае уравнениями:

$$\Delta F_1=-RT_1\ln\frac{[C_p][D_p]}{[A_p][B_p]}+RT_1\ln\frac{[C][D]}{[A][B]}, \tag{19}$$

$$\Delta F_{11}=-RT_{11}\ln\frac{[C_p'][D_p]}{[A_p'][B_p]}+RT_{11}\ln\frac{[C'][D]}{[A'][B]} \tag{20}$$

или

$$\Delta F_1=\Delta F_0'+RT_1\ln\frac{[C][D]}{[A][B]}, \tag{21}$$

$$\Delta F_{11}=\Delta F_0''+RT_{11}\ln\frac{[C'][D]}{[A'][B]}. \tag{22}$$

* Здесь и в дальнейшем под концентрацией твердых фаз A и A' мы будем понимать эффективно действующие количества их, определяющие поверхность раздела твердой и газообразной фазы.

Переписывая уравнения (21) и (22) таким образом, чтобы изменения свободной энергии для стандартных условий были в левой части уравнения, получим

$$\Delta F_0' = \Delta F' - RT_1 \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}, \tag{23}$$

$$\Delta F_0'' = \Delta F'' - RT_{11} \ln \frac{[C'][D]}{[A'][B]}, \tag{24}$$

Полученные уравнения дадут линейную зависимость между величинами ΔF_0 и T в случае, если выражения $-R \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$ и $-R \ln \frac{[C'][D]}{[A'][B]}$ будут постоянными и равными величинами и если $\Delta F'$ и $\Delta F''$ будут также постоянными и одинаковыми величинами.

Для начального периода реакции, когда $[A] \approx [A']$ и концентрация газообразного компонента B в обеих реакциях одинакова, так же как и количества образующихся веществ C и C' и D, указанные выражения действительно будут для обеих реакций приблизительно одинаковыми величинами, т. е.

$$-R \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} \approx -R \ln \frac{[C'][D]}{[A'][B]}. \tag{25}$$

Что касается величин $\Delta F'$ и $\Delta F''$, то постоянство их значений не может быть выведено, повидимому, теоретическим путем.

Вспомним, что речь идет об однотипных реакциях, т. е. в нашем случае о таких реакциях, где газообразный компонент обеих реакций одинаков, а твердые реагирующие вещества хотя и отличаются по своему химическому составу, но имеют одинаковую или близкую структуру и, принадлежа к одному и тому же классу веществ (например, окислы металлов общей формулы МеО или карбонаты общей формулы $MeCO_3$), имеют сходные химические и физические свойства. Для таких реакций резонно предложить, что кинетические факторы, могущие влиять на скорость реакции, примерно одинаковы, что реакция проходит через аналогичные промежуточные состояния и что скорость реакции обуславливается главным образом термодинамическим фактором — величиной изменения свободной энергии.

Таким образом, если принять, как весьма вероятный, постулат о том, что в однотипных реакциях скорость реакции обуславливается в основном величиной изменения свободной энергии и что, следовательно, для таких реакций одинаковым скоростям соответствуют одинаковые изменения свободной энергии, мы можем для нашего случая положить

$$\Delta F' \approx \Delta F'' = b. \tag{26}$$

Тогда уравнения (23) и (24) можно представить в общем виде

$$\Delta F_0 \approx b + aT_{\text{н}}, \tag{27}$$

т. е. что для однотипных реакций между температурами начала реакций и величинами изменения свободной энергии в стандартных условиях существует приблизительно линейная зависимость. Таким образом, приняв для однотипных реакций указанный выше весьма вероятный постулат, мы теоретическим путем приходим к тому же самому выводу, который непосредственно вытекает из экспериментальных данных. Совпадение с экспериментальными данными является доказательством правильности высказанного нами постулата.

Следует указать, что в уравнениях (26) и (27) $\Delta F^0_{T_{\text{н}}}$ связано с $T_{\text{н}}$, тогда как в исследованных нами эмпирических зависимостях $T_{\text{н}}$ относится к ΔF^0_{298}. Однако это

обстоятельство не имеет существенного значения, поскольку, как показали произведенные нами расчеты, между $T_н$ и $\Delta F^0_{T_н}$ также существует приблизительно линейная зависимость; применение же ΔF^0_{298} вместо $\Delta F^0_{T_н}$ значительно удобнее во многих отношениях.

Уравнения (21) и (22) путем подстановки скоростей и их констант из уравнений (13), (14), (15), (16) могут быть представлены в виде

$$\Delta F_T = \Delta F^0 + RT \ln \frac{-\frac{d[C]}{d\tau} K'}{K'' - \frac{d[A]}{d\tau}}. \qquad (28)$$

Полученное уравнение (28), справедливое для любых обратимых реакций типа (11), дает в общем виде зависимость между изменениями свободной энергии, скоростями и костантами скорости реакции.

Выводы

1. Показано существование приближенной линейной зависимости между температурами начала реакций и изменениями свободной энергии соответствующих реакций для процессов восстановления окислов металлов общей формулы MeO водородом, восстановления окислов металлов изопропиловым спиртом и диссоциации карбонатов общей формулы $MeCO_3$.

2. На основе высказанного постулата о том, что в однотипных реакциях скорость реакций обуславливается в основном величиной изменения свободной энергии, и проведенного теоретического анализа показано, что для однотипных реакций должна существовать линейная зависимость между величиной изменения свободной энергии и температурами начала реакций.

3. Выведено уравнение, дающее в общем виде для любых обратимых реакций типа $A + B = C + D$ зависимость между изменениями свободной энергии и скоростью и константами скорости реакций.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 16. VII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. L. R. Hammett, Journ. Am. Chem. Soc., 59, 96, 1937.
2. E. S. Barron, Journ. Biol. Chem., 97, 287, 1932.
3. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский и А. И. Якубчик, ЖРФ-ХО, 50, 465, 1925.
4. С. В. Лебедев, М. С. Платонов, ЖРФ-ХО, 61, 2151, 1929.
5. С. В. Лебедев, В. Я. Штерн, Журн. общ. химии, 2, 249, 1932.
6. В. В. Ипатьев, В. П. Теодорович, Журн. общ. химии, 1, 729, 1931.
7. В. В. Ипатьев, В. П. Тронов, Журн. общ. химии, 5, 643, 1935.
8. В. В. Ипатьев, М. И. Левина, А. И. Карблом, Усп. химии, 8, 481, 1939.
9. F. Glaser, Zs. anorg. u. allg. Chem., 36, 1, 1903.
10. Д. П. Богацкий, Металлург, № 4, 58, 1937.
11. В. А. Комаров, В. М. Дроздова, Г. А. Шиф, Уч. зап. ЛГУ, ч. хим., № 10, 1951.
12. Н. Н. Бекетов, ЖРФХО, 12, 1, 1880.
13. D. Ans u. El. Lax, Taschenb. f. Chem. u. Phys., 1943.
14. S. Hilpert u. J. Beyer, Ber., 44, 1608, 1911.
15. В. А. Киреев, Изв. Сект. физ-хим. анализа, 19, 134, 1949.
16. А. А. Байков, А. С. Тумарев, Изв. АН СССР, № 4, 565, 1937.
17. А. И. Цветков, Труды Ин-та геологических наук, вып. 106, 67, 1949.
18. В. А. Киреев, Курс физической химии, Госхимиздат, 1951, стр. 425.
19. Б. Ф. Ормонт, Структура неорганических соединений, ГИТТЛ, М., 1950, стр. 522.
20. Г. Паркс и Г. Хаффман, Свободные энергии органических соединений, ОНТИ 1936, стр. 1 и 136.
21. Dr Kay Tompson, Free Energies of 32 Oxyds of Metals, 1943.
22. Д. П. Добычин, Проблемы кинетики и катализа, вып. V, 146, 1948.
23. Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1950, стр. 207—209.

К ТЕОРИИ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

Е. И. Ахумов и Б. Я. Розен

Первые сведения о пересыщенных растворах, как отмечает Д. И. Менделеев [1], дал в XVIII в. русский академик Т. Е. Ловиц [2].

Согласно Д. И. Менделееву, «многочисленные исследования показали, что пересыщенные растворы от обычных ничем существенным по свойствам не отличаются» [1].

По современным представлениям [3—6] предполагается, что в пересыщенных растворах непрерывно возникают субмикроскопические кристаллы столь малых размеров, что они не могут находиться в равновесии с раствором продолжительное время и, просуществовав очень недолго, распадаются. Эти субмикроскопические кристаллы, или дозародыши, с увеличением переохлаждения и пересыщения раствора принимают такие размеры, при которых они могут находиться в равновесии с пересыщенным раствором, характеризующимся вполне определенным пересыщением. Такие кристаллы называются зародышами.

Образование пересыщенных растворов, следовательно, объясняется большей растворимостью субмикроскопических кристаллов [7, 8].

Минимальная величина концентрации, при которой происходит самопроизвольная кристаллизация пересыщенных растворов, называется метастабильной границей. Растворы с концентрациями выше значения, определяемого метастабильной границей, являются лабильными. Растворы со значениями концентраций в пределах от метастабильной границы до кривой расторимости являются метастабильными.

Следует отметить, что метастабильная граница, в обычном ее понимании, не является строго определенной, так как максимальное значение концентрации пересыщенного раствора при данной температуре зависит от способа предварительной подготовки насыщенного раствора перед началом его переохлаждения. На значение метастабильной границы особенно влияет предварительное перегревание раствора выше температуры насыщения перед началом его переохлаждения [9]. Как было показано одним из нас [10], с увеличением перегревания раствора увеличивается и его переохлаждение, но только до известного предела, выше которого величина переохлаждения не зависит от степени перегревания.

Эта зависимость описывается выведенным уравнением изоконцентраты пересыщения [10]:

$$\lambda = \frac{kt\lambda_m}{1 + kt}, \tag{1}$$

где λ — пересыщение раствора при перегревании t, λ_m — максимально возможное пересыщение раствора, k — коэффициент, характеризующий исходный раствор.

Уравнение (1) вполне подтверждается на примере пересыщенных растворов в системе $KCl — H_2O$, также изученных одним из нас [11]. Это обстоятельство приводит к заключению, что принципиально должен существовать определенный предел концентрации, выше значения которой пересыщенные растворы не могут быть получены данным способом.

В настоящей работе метастабильная граница, характеризующая стабильные пересыщенные растворы с максимальной концентрацией, рассматривается как вторая растворимость L_2 вещества, способного к обра-

зованию пересыщенных растворов при данных термодинамических условиях:

$$L_2 = L_1 + \lambda, \qquad (2)$$

где L_1 — растворимость, λ — максимальное пересыщение.

Вводимое нами понятие о второй кривой растворимости, характеризующей зависимость максимальной концентрации стабильного пересыщенного раствора от температуры, аналогично понятию кривой растворимости, характеризующей зависимость концентрации насыщенного раствора от температуры для того же вещества. Это представление вполне подтверждается и согласуется с экспериментальными данными, определяющими условия существования стабильных пересыщенных растворов как безводных, так и водных солей.

Вторая растворимость

Пусть мы имеем двухкомпонентную водную систему $S - H_2O$, где S — растворимое твердое вещество, способное к образованию пересыщенных растворов. Положим, что растворимость L_1 вещества S в воде следует уравнению логарифмики растворимости Шредера [11] — ле-Шателье [12]:

$$L_1 = \exp\left(A_1 + \frac{B_1}{T}\right), \qquad (3)$$

где T — абсолютная температура, а A_1 и B_1 — постоянные, и характеризуется положительным коэффициентом растворимости (рис. 1):

$$\frac{dL_1}{dT} > 0. \qquad (4)$$

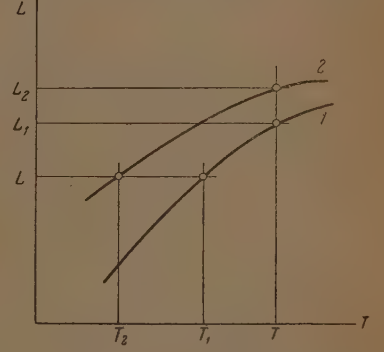


Рис. 1. Кривые $L_1 = f(T)$ и $L_2 = f(T)$

Допустим, что концентрации L_2 данной серии пересыщенных растворов, полученных одинаковым способом (вторая кривая растворимости), изменяются с температурой также по логарифмическому закону:

$$L_2 = \exp\left(A_2 + \frac{B_2}{T}\right), \qquad (5)$$

где A_2 и B_2 — другие постоянные.

При постоянной температуре $T = \text{const}$ концентрация пересыщенного раствора L_2 всегда больше концентрации насыщения L_1, поэтому величина

$$\lambda = L_2 - L_1 \geqslant 0 \qquad (6)$$

является пересыщением раствора.

При постоянной концентрации $L = \text{const}$ разность температур кристаллизации насыщенного T_1 и пересыщенного T_2 растворов

$$\tau = T_1 - T_2 \geqslant 0 \qquad (7)$$

является переохлаждением раствора.

Справедливость формулы (5) подтверждается имеющимися в литературе фактическими данными, относящимися как к метастабильным системам вообще, так и собственно к пересыщенным растворам, что и было нами показано ранее [13].

Пересыщение растворов

Преобразуем уравнения (3) и (5), разложив их в ряды:

$$L_1 = e^{A_1}\left(1 + \frac{B_1}{T} + \frac{B_1^2}{2!\,T^2} + \cdots + \frac{B_1^n}{n!\,T^n}\right), \tag{8}$$

$$L_2 = e^{A_2}\left(1 + \frac{B_2}{T} + \frac{B_2^2}{2!\,T^2} + \cdots + \frac{B_2^n}{n!\,T^n}\right). \tag{9}$$

Подставив разложения (8) и (9) в уравнение (6) и производя преобразования, получим

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{\lambda_1}{T} + \frac{\lambda_2}{T} + \cdots + \frac{\lambda_n}{T^n}, \tag{10}$$

где коэффициенты $\lambda_0, \lambda_1, \ldots, \lambda_n$ равны

$$\left.\begin{aligned} \lambda_0 &= e^{A_2} - e^{A_1}, \\ \lambda_1 &= B_2 e^{A_2} - B_1 e^{A_1}, \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \lambda_n &= \frac{B_2^n e^{A_2} - B_1 e^{A_1}}{n!}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Ввиду того что ряд, представленный уравнением (10), сходится быстро, в первом приближении его можно заменить выражением:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{\lambda_1}{T}, \tag{12}$$

из которого следует, что пересыщение раствора изменяется линейно от обратного значения абсолютной температуры.

Это следствие подтверждается всем известным экспериментальным материалом, относящимся к изучению пересыщенных растворов.

В качестве примеров, иллюстрирующих справедливость формулы (12) о зависимости величины пересыщения раствора от температуры, приводим данные для двухкомпонентных систем $Na_2S - H_2O$ и $K_2SO_4 - H_2O$.

В системе $Na_2S - H_2O$ [14], в пределах температур 50—90° С, стабильной твердой фазой является гексагидрат, а метастабильной — гидрат с содержанием 5,5 мол. воды. Вычисленные из данных по растворимости величины пересыщения (табл. 1) показывают, что пересыщение раствора изменяется линейно от обратного значения абсолютной температуры, подтверждая справедливость формулы (12).

Таблица 1

Двойная система $Na_2S—H_2O$ [14]. Ветви $Na_2S \cdot 6H_2O$ (L_1) и $Na_2S \cdot 5,5\ H_2O$ (L_2)

t, °C	$\frac{1000}{T}$	г-моль Na_2S на 1000 г H_2O		
		L_1	L_2	λ
50	3,094	4,67	5,12	0,45
60	3,001	5,01	5,40	0,39
70	2,914	5,56	5,90	0,34
80	2,831	6,30	6,59	0,29
90	2,753	7,34	7,59	0,25

В системе K_2SO_4 — H_2O, по данным Гопала [15], в пределах температур 50—70° С переохлаждение растворов приблизительно постоянно и составляет 27° С. Вычисленные на основании литературных данных по растворимости в системе K_2SO_4 — H_2O [16] и данных Гопала [15] (табл. 2, рис. 2) значения пересыщений (табл. 3), нанесенные на диаграмму, показывают и в данном случае справедливость формулы (12).

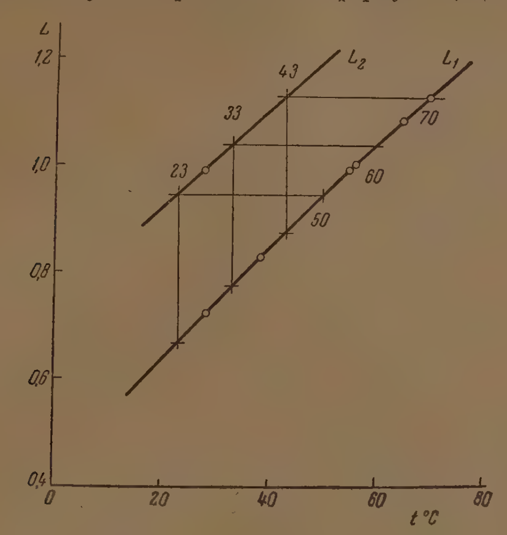


Рис. 2. Составы насыщенных и пересыщенных растворов в системе K_2SO_4 — H_2O

Переохлаждение растворов

При равенстве концентраций насыщенного и пересыщенного растворов:

$$L_1 = L_2 = L,$$

температуры насыщения T_1 и переохлаждения T_2 могут быть найдены из уравнений (3) и (5):

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= \frac{B_1}{\ln L - A_1}, \\ T_2 &= \frac{B_2}{\ln L - A_2}. \end{aligned} \right\} \qquad (13)$$

Таблица 2

Двойная система K_2SO_4—H_2O [15, 16]

Температура насыщения t_1, °C	Концентрация насыщенного раствора [16] L г-моль K_2SO_4 на 1000 г H_2O	Температура переохлаждения [15] t_2, °C	Переохлаждение τ
50	0,945	23	27
55	0,995	28	27
60	1,041	33	27
65	1,087	38	27
70	1,130	43	27

Исключив из уравнения (7) значения температур при помощи формул (13), получим

$$\tau = \frac{B_1}{\ln L - A_1} - \frac{B_2}{\ln L - A_2}. \quad (14)$$

Уравнение (14) показывает, что переохлаждение раствора зависит от его концентрации.

Переохлаждение становится постоянным, т. е. $\tau = \mathrm{const}$, когда $L = \mathrm{const}$.

Таблица 3

Двойная система K_2SO_4—H_2O

t, °C	$\frac{1000}{T}$	г-моль K_2SO_4 на 1000 г H_2O		
		L_1	L_2	λ
23	3,376	0,667	0,945	0,278
28	3,320	0,723	0,995	0,272
33	3,266	0,775	1,041	0,266
38	3,213	0,827	1,087	0,260
43	3,163	0,875	1,130	0,255

Для ряда веществ в довольно узком интервале температур это ограничение может быть выполнено, что и показано в работах Р. Гопала [17]. Однако в его исследованиях температуры насыщенных растворов изменялись лишь на 10—40°C, в пределах от 35—45°C до 65—80°C, поэтому эти опыты не дают основания делать широкий вывод о том, что переохлаждение раствора совершенно не зависит от температуры его насыщения, т. е. от его концентрации. Наоборот, следует подчеркнуть, что такое заключение теоретически неверно и что переохлаждение растворов является именно функцией концентрации насыщения.

Более удобная зависимость получается для разностей обратных значений абсолютных температур переохлаждения и насыщения растворов, следующая из уравнения (13):

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = A + B \ln L, \quad (15)$$

где A и B — постоянные.

Уравнение (15) показывает, что между разностью обратных значений абсолютных температур переохлаждения и насыщения раствора и логарифмом его концентрации существует линейная зависимость.

В качестве примеров, подтверждающих справедливость формулы (15), приводим данные для двухкомпонентных систем $Th(SO_4)_2$ — H_2O и $Na_2S_2O_3$ — H_2O.

Таблица 4

Двойная система $Th(SO_4)_2$—H_2O. Расчетные данные

L	°C			$1000\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$
	t_1	t_2	τ	
0,04	25,6	22,5	3,1	0,035
0,05	31,6	29,1	2,5	0,027
0,06	36,3	34,0	2,3	0,024
0,07	40,2	38,1	2,1	0,021
0,08	43,3	41,7	1,6	0,016
0,09	45,9	45,0	0,9	0,009

В системе $Th(SO_4)_2 — H_2O$ [18], в пределах температур 0—43,6° C, стабильной твердой фазой является моногидрат, а метастабильной октагидрат. Найденные из данных по растворимости температуры насыщения и переохлаждения растворов для разных значений концентрации (табл. 4) показывают, что зависимость, выраженная уравнением (15), действительно, имеет место (рис. 3)

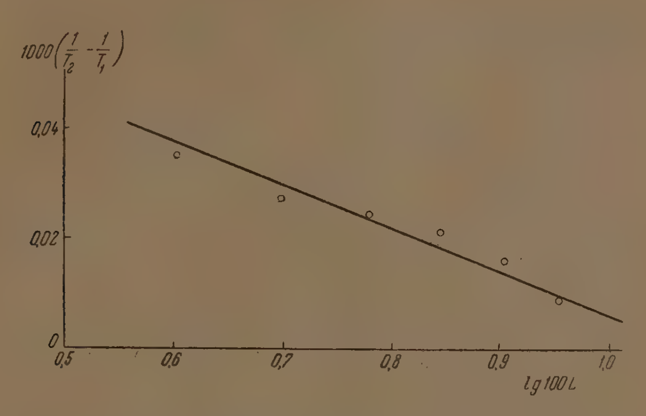


Рис. 3. Зависимость переохлаждения от состава растворов в системе $Th(SO_4)_2 — H_2O$

Система $Na_2S_2O_3 — H_2O$ [19] относится к числу сложнейших, так как у тиосульфата натрия существует большое число гидратов, и поэтому он склонен к образованию весьма устойчивых пересыщенных растворов. В интервале температур 0—50° C наиболее достоверные данные по растворимости относятся к твердым фазам состава: $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ $\alpha_{(стаб.)}$ и $Na_2S_2O_3$ $2H_2O$ $\alpha_{(метастб.)}$. Найденные из данных по растворимости (табл. 5) температуры насыщения и переохлаждения растворов для раз-

Таблица 5.

Двойная система $Na_2S_2O_3 — H_2O$ [19].
L в г-моль $Na_2S_2O_3$ на 1000 г H_2O

t, °C	Стабильное равновесие		Метастабильное равновесие	
	L	твердая фаза	L	твердая фаза
0	3,20	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ α	7,10	$Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ α
10	3,77	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ α	7,37	$Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ α
20	4,43	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ α	7,78	$Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ α
30	5,24	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ α	8,40	$Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ α
40	6,50	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ α	9,20	$Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ α
45	7,70	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ α	—	
48,2	10,10	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ α + + $Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ α	10,10	$Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ α + + $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ α
50	10,39	$Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ α	—	—

ных значений концентраций (табл. 6), показывают, что зависимость, выраженная уравнением (15), подтверждается в данном случае.

Таблица 6

Система $Na_2S_2O_3$ — H_2O. Расчетные данные

L	°C			$1000\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$
г-моль на 1000 г H_2O	t_1	t_2	τ	
7,5	44,4	13,8	30,6	0,335
8	45,9	23,8	22,1	0,233
8,5	46,8	31,5	15,3	0,157
9	47,6	37,6	10,0	0,101
9,5	48,0	42,9	5,1	0,051
10	48,1	47,4	0,7	0,007
10,1	48,2	48,2	0	0

Выводы

Исходя из представлений о второй растворимости, характеризующей стабильные пересыщенные растворы с максимальной концентрацией, мы нашли зависимости для пересыщения раствора от температуры его насыщения и для переохлаждения раствора от его концентрации.

Указанные зависимости иллюстрированы примерами, подтверждающими их справедливость.

Заочный машиностроительный институт (Ленинградский филиал)

Поступила 3. IX. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Основы химии, т. VIII, изд. 1906 г., стр. 438.
2. T. Lowiz, Bemerkungen über Kristallisicren der Salze u. Anzeige eines sicheren Mittels regelmassige Kristalle zu erhalten, 1794.
3. В. М. Фишер, Исследование над пересыщенными растворами солей, Рига, 1913.
4. Г. Тамман, Руководство по гетерогенным равновесиям, ОНТИ, 1935.
5. Г. Тамман, Стеклообразное состояние, ОНТИ, 1935.
6. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
7. Hartley, Proc. Chem. Soc., 29, 9, 1906.
8. Л. В. Никитин, ЖРФ-ХО ч. хим., 62, 4, 916, 1930.
9. См. [6], стр. 375.
10. Е. И. Ахумов, Об уравнении изоконцентраты пересыщения, Труды ВНИИГ, вып. 21, 254, 1949.
11. И. Ф. Шредер, Горный журнал, 11, 272, 1890.
12. Le Chatelier, C.R., 118, 638, 1894.
13. Е. И. Ахумов и Б. Я. Розен, ДАН 85, 363, 1952.
14. Справ. ФХТ вел., ТЭ, VI, 366, 1931.
15. Rama Gopal, Journ. Indian Chem. Soc., 20, 183, 1943; 21, 103, 1944.
16. Справ. ФХТ вел., ТЭ, VI, 370, 1931.
17. Rama Gopal, Journ. Indian. Chem. Soc., 21, 145, 1944; 24, 279, 1947; 25, 87, 1948.
18. Справ. ФХТ вел., ТЭ, VI, 350, 1931.
19. Справ. ФХТ вел., ТЭ, VI, 367, 1931.

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ МАРГАНЦОВОКИСЛЫМ КАЛИЕМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

А. Г. Шафигуллин

Органические вещества обычно окисляются перманганатом в щелочной среде. Однако существуют некоторые реакции, идущие в кислой среде, как, например, окисление щавелевой кислоты перманганатом. Щавелевая кислота не окисляется ни в щелочной, ни в нейтральной среде и только в кислой среде наблюдаются взаимодействия, которые ведут к восстановлению перманганата до низших степеней окисления марганца (Н. А. Шилов [1]).

Гаркур и Эссон [2] делали попытку выразить подобный процесс математически для случая, когда закись марганца и щавелевая кислота находятся в большом избытке над перманганатом, но полностью охватить явление они при этом не смогли.

Опыты Н. А. Шилова [3] показали, что при реакции $KMnO_4 + H_2C_2O_4$ в качестве первого промежуточного продукта реакции образуется перекись марганца. Она должна получаться не только в начальный момент процесса, но и во время взаимодействия исходного продукта с конечным. Это неизбежно должно значительно усложнять кинетику процесса и затруднять физическое объяснение истинного хода реакции.

Помимо этих данных очень важные указания на сложность процесса реакции $KMnO_4 + H_2C_2O_4$ дают опыты, указывающие на активную роль комплексных соединений щавелевой кислоты и низших степеней окисления марганца в химизме реакции (Кесслер [4], Оствальд [5], Е. И. Орлов [6], Н. А. Тананаев [7], И. М. Кольтгофф [8], Н. А. Шилов [9]).

Н. А. Шилов, изучая более детально эту реакцию, впервые вскрыл после периода индукции существование изотермических цепных взрывов в растворах, как процессов быстрого нарастания скорости химического превращения, вызванного не термическим автоускорением, а открытым им цепным механизмом реакции [3]. Действительно, в процессе реакции $KMnO_4 + H_2C_2O_4$ можно наблюдать подобные явления с той только разницей, что они в растворах вызваны действием затравки (серной кислоты). Взрывные реакции распространяются в объеме реакционной смеси со скоростью, превышающей скорость диффузии затравки.

Таким образом основной принцип теории Н. А. Шилова состоит в том, что продукты, возникающие в одной реакции цикла, могут ускорять другую реакцию. В результате могут образоваться новые активные химические агенты, отличающиеся по своим свойствам от исходных продуктов.

Ввиду того что в такого рода процессах ускоряющим элементом является не тепло, а активный химический агент, то явления могут наблюдаться, в противоположность взрывам, в строго изотермической среде, и потому автокаталитические процессы можно характеризовать как «изотермический взрыв Шилова».

Н. С. Акулов [10] показал, что здесь могут существовать три типа механизма сопряженных (цепных) реакций.

Первый заключается в появлении активных молекул, которые легко отщепляют от себя атом или радикал, передавая его при бимолекулярном взаимодействии другим молекулам. Пример цепного процесса с такого типа сопряжением был впервые указан Д. И. Менделеевым [11].

Второй тип сопряжения состоит в образовании возбужденных молекул, в результате чего появляются свободные валентности. Такой механизм сопряжения был рассмотрен А. Н. Бахом [12], а также А. Н. Бахом и Энглером [13].

Третий, наиболее важный тип сопряжения в цепных процессах был рассмотрен Д. В. Алексеевым [14]. Д. В. Алексеев указал, что под влиянием соударения с активными частицами, в случае диссоциации молекул, образуются атомы и радикалы, обладающие избытком энергии. В цепном процессе эти атомы и радикалы вступают в систему новых реакций.

Во всех рассмотренных выше случаях и типах важнейшее свойство цепных реакций состоит в том, что под действием первичной реакции возникает последовательность индуцирующих друг друга реакций, входящих в цикл превращений, что ведет к образованию весьма активных в физико-химическом отношении продуктов.

Дальнейшее развитие химической динамики за весь истекший период полностью подтвердило исключительно важную роль такого рода промежуточных продуктов в ходе цепных реакций в газообразной и жидкой фазах.

Нам кажется, что реакция $KMnO_4 + H_2C_2O_4$ представляет большой интерес с точки зрения кинетики цепных реакций в жидкой фазе и поэтому мы посвятили ей за последние годы несколько работ (см. [15])

А. Г. Шафигуллиным в статье «Фотоэлектрический метод исследования реакции окисления щавелевой кислоты марганцовокислым калием» была изучена кинетика в зависимости от изменения концентрации исходных продуктов при комнатной температуре.

Целью настоящей работы является изучение (при температурах ниже комнатной) кинетики реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в зависимости от температуры и концентрации исходных продуктов.

Для исследования кинетики реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом мы пользовались фотоэлектрическим методом, разработанным нами в 1945 г. в лаборатории Н. С. Акулова.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1 приводится принципиальная схема установки.

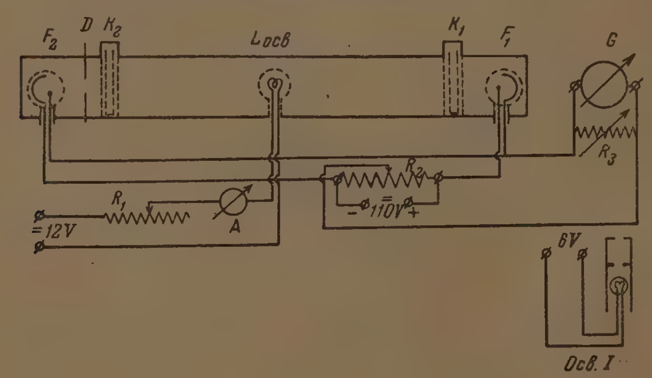


Рис. 1. K_1,K_2—плоско-параллельные кюветы размером 60×40×12 мм; D — диафрагма с переменным отверстием и двояковыпуклой линзой, служащей регулятором светового потока на компенсирующий фотоэлемент; $L_{осв}$ — источник света — лампа накаливания в 6 V; 12 V — аккумулятор для питания источника света; G — высокочувствительный гальванометр типа ЛЭС-47; R_3 — переменный шунт; I — источник постоянного тока для питания фотоэлементов; F_1, F_2 — рабочий и компенсирующий фотоэлементы типа СЦВ-4. Вся оптическая система помещена в стальную трубу длиной 105 см, диаметром 7 см и расположена на массивной подстилке 120 см

Заметим, что при фотоэлектрической фотометрии часто возникают ошибки, и они в большей степени обусловлены колебаниями яркости источника света, чем недостатками методики измерения. Поэтому мы стремились подобрать подходящий метод измерения и этим свести до минимума влияние изменений интенсивности источника света, происходящих главным образом вследствие колебания напряжения источника тока.

Как видно из рис. 1, оба фотоэлемента освещаются одним источником света. Изменения тока в обоих фотоэлементах, вызванные колебаниями силы света лампы, будут одинаковыми, и потенциал средней точки останется постоянным. Он изменяется лишь при изменении относительной освещенности фотоэлементов при реакции. Поэтому при отсутствии химической реакции отклонения стрелки гальванометра не замечается.

Этот метод, являясь объективным, оказался практически чрезвычайно удобным для изучения реакций в жидкой фазе с изменяющейся окраской, так как изменение интенсивности проходящего света через кюветы пропорционально изменению концентрации исходных продуктов в зависимости от времени превращения t.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление щавелевой кислоты перманганатом производилось при следующих условиях: в кювету наливался раствор $H_2C_2O_4$ с титром, равным 0,006220 г/мл, и раствор $KMnO_4$ с титром, равным 0,003367 г/мл. Создавалась слабокислая среда, для чего применялась химически чистая серная кислота. Опыты производились при различных температурах с различными концентрациями исходных веществ.

Для температуры 5° С были взяты концентрации $KMnO_4$ 15%, 25% и 40%. Для каждой из этих концентраций вычерчены кривые превращения (рис. 2) и кривые скорости реакций (рис. 3).

Для температуры 10° С были взяты те же концентрации $KMnO_4$, (15%, 25% и 40%) и вычерчены кривые превращения (рис. 4) и кривые скорости реакции (рис. 5).

Для температуры 15° С сохраняются те же концентрации $KMnO_4$ (15%, 25%, 40%) и для них построены кривые превращения (рис. 6) и кривые скорости реакции (рис. 7).

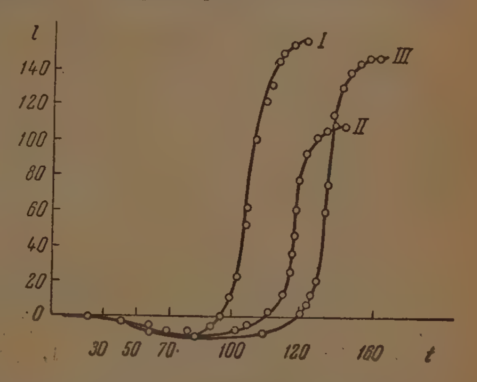


Рис. 2. Общий вид кинетических кривых при температуре 5°С для различных концентраций перманганата: кривая I для 15%, кривая II — 25% и кривая III — 40%. Периоды индукции соответственно равны: $\tau_I = 96$, $\tau_{II} = 120$, $\tau_{III} = 140$ мин.; t — время в минутах, l — показания шкалы гальванометра в сантиметрах на всех рисунках

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

На основании приведенных выше экспериментальных данных вычерчены соответствующие кривые превращения (рис. 2, 4, 6) и кривые скорости реакции (рис. 3, 5, 7) в зависимости от времени. При построении кривых превращения по оси абсцисс отложено время, а по оси ординат — прозрачность. При построении кривых скорости реакции по оси абсцисс отложено также время, а по оси ординат — значение скорости.

Сравнивая между собой все эти кинетические кривые рис. 2, 4, 6, нетрудно заметить, что области резкого изменения кинетических кривых примерно отвечают тому времени, когда окислена половина исходного продукта (щавелевой кислоты). При этом мы имеем максимальное значение скорости общей реакции (рис. 3, 5, 7).

При анализе механизма реакции окисления щавелевой кислоты пер-

манганатом и вместе с тем и кинетических кривых очень важно обратить внимание на начальный момент реакции. Здесь важно выяснить, какие продукты восстановления образуются в начальный момент реакции. Наши экспериментальные данные показывают, что, после того как реагенты приведены в соприкосновение, в периоде индукции происходит увеличение коэффициента поглощения света. Из всех промежуточных продуктов, участвующих в ходе превращения, бо́льшим коэффициентом поглощения, чем MnO_4', обладает перекись марганца MnO_2, имеющая почти черный цвет. Вследствие этого реакционная смесь приобретает более темную окраску, чем перманганат, и количество света, падающего на фотоэлемент, уменьшается, при этом зеркальце гальванометра постепенно отклоняется в противоположном направлении*. Следовательно, по мере расходования исходного продукта — семивалентного марганца — первоначальная прозрачность начинает падать, достигая минимума приблизительно в середине периода индукции, и затем начинается рост прозрачности, который достигает максимума, когда концентрация исходных и промежуточных продуктов становится минимальной.

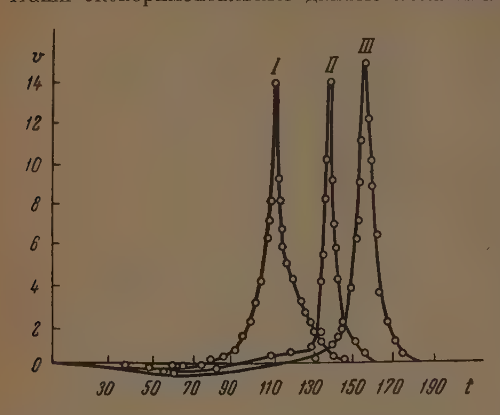


Рис. 3. Общий вид кривых скоростей для различных концентраций перманганата при температуре 10°С: кривая *I* — для 15%, кривая *II* — 25% и кривая *III*—40%; *v* — скорость реакции в данный момент, вычисленная по формуле $v = dl/dt$ на всех рисунках

Поэтому мы допускаем, что в начальный момент реакции первым продуктом восстановления перманганата калия при избытке щавелевой кислоты является не окись марганца, как это принимали прежние исследователи, а перекись марганца. При избытке перманганата мы неоднократно обнаруживали MnO_2 в виде осадков на стенках кюветы. Это образование перекиси марганца в начальный момент при восстановлении перманганата щавелевой кислотой находит себе аналогию в других сходных реакциях, как, например, при окислении винной кислоты перманганатом калия в кислой среде.

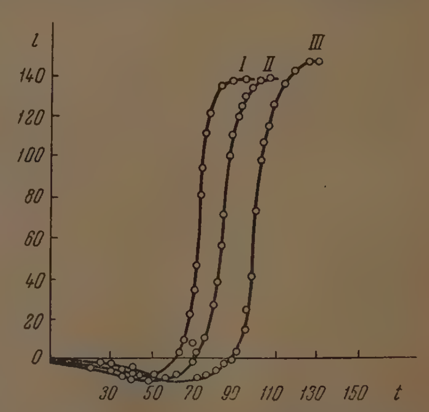


Рис. 4. Общий вид кинетических кривых при температуре 10°С для различных концентраций перманганата: кривая *I* для 15%, кривая *II*—25% и кривая *III*—40%. Периоды индукции соответственно равны: $\tau_I = 62$, $\tau_{II} = 72$, $\tau_{III} = 89$ мин.

Таким образом реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом в начальный период протекает при посредстве промежуточного про-

* Физическое содержание этого явления нами описано в работе [15].

дукта — перекиси марганца. Так как образование перекиси марганца происходит медленно, то реакция имеет период индукции. В данном случае щавелевая кислота играет двоякую роль в процессе: 1) она действует как восстановитель, 2) регулирует свое собственное окисление, происходящее при посредстве промежуточного продукта.

В индукционном периоде не все количество окислителя MnO_4' с самого начала реакции принимает участие в окислении, а только часть его, именно наиболее активные молекулы. Другая же часть MnO_4' находится как бы в резерве, оставаясь связанной с молекулами щавелевой кислоты. По мере расходования активированной части из этого резерва освобождается и вступает в круг действия новое количество MnO_4'.

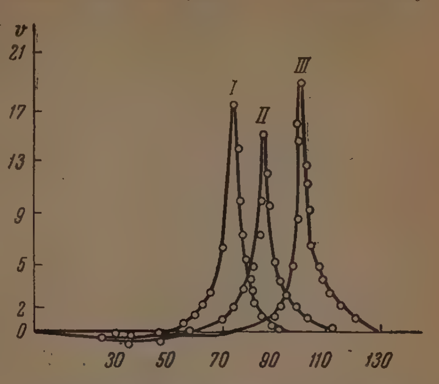


Рис. 5. Общий вид кривых скоростей при температуре 10°С. Кривая *I* для 15%, кривая *II* — 25% и кривая *III* — 40% концентрации перманганата

Вероятная схема окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде

Принимая во внимание изложенные выше теории Н. А. Шилова и Н. С. Акулова [10] и анализируя весь экспериментальный материал, полученный различными методами, а также учитывая образование различных промежуточных продуктов в результате раскисления семивалентного марганца, можем представить вероятную схему для случая окисления щавелевой кислоты перманганатом в кислой среде в следующем виде.

Для индуктивного периода (скорость реакции мала):

$$(A)\left\{\begin{array}{ll} 1)\ H_2C_2O_4 + Mn^{VII} + B \rightarrow Mn^{IV} + CO_2 & \text{(медленная реакция)},\\ 2)\ H_2C_2O_4 + Mn^{IV} \rightarrow Mn^{III} + CO_2 & \text{(очень медленная реакция)},\\ 3)\ H_2C_2O_4 + Mn^{III} \rightarrow Mn^{II} + CO_2 + H_2O & \text{(быстрая реакция)}, \end{array}\right\}(A)$$

где *B* — затравка* (серная кислота).

Скорость общей реакции $H_2C_2O_4 + Mn^{VII}$ определяется главным образом скоростью промежуточного процесса $H_2C_2O_4 + Mn^{VII}$ и, следовательно, этот процесс должен протекать с большим индукционным периодом. Эта схема удовлетворительно объясняет зависимость общей скорости процесса от концентрации четырехвалентного марганца, образующегося в качестве первого промежуточного продукта реакции и требующего для образования большого промежутка времени.

* Вещество, служащее затравкой, действует лишь в начальной момент, и дальнейшее течение процесса, так же как и константа скорости, не зависят от концентрации этой затравки.

Для самоиндуктивного периода (скорость реакции велика).

Самоиндуктивный процесс может возникнуть тогда и только тогда, когда индуктором является конечный продукт актора, который, вступая во взаимодействие с его первоначальной формой, образует промежуточное активное вещество. Такой механизм процесса мыслим лишь в тех случаях, в которых промежуточным звеном является средняя степень окисления семивалентного марганца.

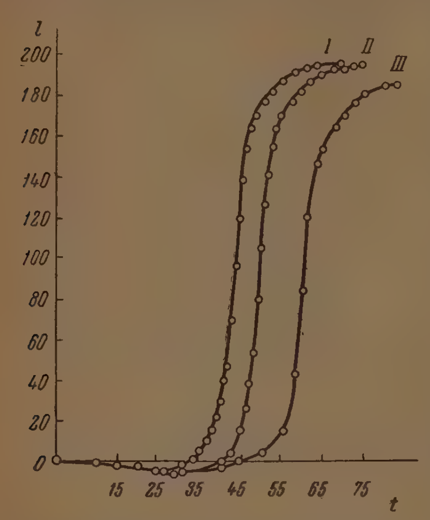


Рис. 6. Общий вид кинетических кривых при температуре 15°C для различных концентраций перманганата. Кривая *I* для 15%, кривая *II* — 25% и кривая *III* — 40%. Периоды индукции соответственно равны: $\tau_{I} = 33$, $\tau_{II} = 42$, $\tau_{III} = 47$ мин.

Таким образом в самоиндуктивном периоде процесс окисления щавелевой кислоты перманганатом происходит по схеме:

$$(B)\left\{\begin{array}{l} 4)\ Mn^{II} + Mu^{VII} \rightarrow 2Mn^{IV}, \\ 5)\ 2Mn^{IV} + H_2C_2O_4 \rightarrow 2Mn^{III}, \\ 6)\ 2Mn^{III} + H_2C_2O_4 \rightarrow 2Mn^{II}, \\ 7)\ Mn^{III} + H_2C_2O_4 \rightarrow [Mn \\ (OH)_3 \cdot nH_2C_2O_4]. \end{array}\right\}(B)$$

В дальнейшем, указанный цикл будет повторяться. Ускоряющим фактором в этой схеме является закись марганца. Схема эта представляет типичный пример самоиндукции и протекает с участием промежуточных реакций.

Из схемы (В) видно, что трехвалентный марганец, вступая во взаимодействие с щавелевой кислотой, в некоторых случаях дает комплекс $[Mn(OH)_3 \cdot nH_2C_2O_4]$ и является наиболее устойчивым продуктом. При этом ион трехвалентного марганца Mn^{III} играет главную роль в процессе химического превращения. Согласно схеме (В) переход от 3) к 4) сопровождается увеличением общей скорости реакции, так как двухвалентный марганец является сильным ускорителем реакции.

Математическое описание вероятной схемы

Участок кинетической кривой, описывающей самоиндуктивный период, характеризуется более или менее резким увеличением скорости реакции, обуславливающим типичный перелом общей кривой кинетики. Таким образом, пройдя индукционный период, в течение которого образуется необходимая соль закиси марганца, процесс вступает в самоиндукционный период. По Н. А. Шилову, перманганат является здесь актором, закись марганца — индуктором и щавелевая кислота — акцептором.

Допустим, что число частиц Mn^{VII}, которое к концу цикла остается равным, n_1, а реагируют в каждом цикле n_2 частиц Mn^{III}, и тогда коэффициент размножения или регенерации будет $\omega = \frac{n_1}{n_2}$, причем $n_1 > n_2$. Следовательно, ω — положительно и больше единицы ($\omega > 1$), что приводит к «разветвленной» цепной реакции.

Кинетика таких процессов описывается в первом приближении уравнением типа:

$$\frac{dx}{dt} = kx(A - x), \tag{1}$$

где $A - x$ — уменьшение исходного продукта; x — конечный продукт. Полагая, что концентрация промежуточных продуктов пропорциональна x, мы получаем основной закон кинетики разветвленных цепных процессов. Чем больше коэффициент размножения ω, тем больше $\frac{dx}{dt}$. Когда $\omega = 1$, нарастание $n\frac{dx}{dt}$ прекращается даже в начальной стадии, т. е. $k = 0$ и $I \to \infty$; иными словами, фактор индукции стремится к бесконечности.

Прирост числа активных центров можно получить из следующего соотношения:

$$k = k_0(\omega - 1), \qquad (2)$$

так как $(\omega - 1)$ дает прирост активных центров в каждом цикле, а τ определяется из соотношения $\tau = \frac{1}{k} = \frac{\Delta\tau}{\omega - 1}$, где $\Delta\tau_0 = \frac{1}{k_0}$. Время «начального ускорения» выражается соотношением:

Рис. 7. Общий вид кривых скоростей при температуре 15°С. Кривая I для 15%, кривая II—25% и кривая III—40% концентрации перманганата

$$\tau' = \frac{1}{k_0(\omega - 1)}. \qquad (3)$$

Легко видеть, что τ есть масштаб времени по оси времени для рассматриваемой кривой и называется периодом индукции химического превращения, и уравнение (2) запишется в виде:

$$\frac{dx}{d(k\tau)} = x(a - x). \qquad (4)$$

В более сложных случаях химический процесс характеризуется уравнением типа уравнения Н. А. Шилова:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - fx)(B + fx),$$

интеграл которого есть

$$kf = \frac{1}{t(A+B)} \ln \frac{A}{A - fx} \frac{B + fx}{B}. \qquad (5)$$

В самоиндуктивном периоде спонтанное нарастание скорости реакции объясняется тем, что накопление трехвалентного марганца намного превосходит накопление четырехвалентного марганца, который в периоде индукции как бы служит некоторым тормозом общей реакции. Когда количество Mn_2O_3 становится достаточным, скорость реакции быстро нарастает, т. е. в данном случае Mn_2O_3 служит катализатором реакции.

В самоиндуктивном периоде процесс превращения можно представить следующим образом: вещество, которое само по себе обладает слабой реакционной способностью, активируется каким-нибудь сопутствующим процессом и благодаря этому может проявить более интенсивное действие, чем когда оно одно вступает в реакцию. Согласно работам Н. А. Шилова, можно принять схему:

1) $Mn^{II} + KMnO_4 \rightarrow Mn^{III}$ (быстро),

2) $Mn^{III} + H_2C_2O_4 \rightarrow Mn^{II} + CO_2$ (практически очень быстро).

Положение точек перегиба кинетических кривых довольно близко совпадает с теоретически вычисленными по формулам:

$$\frac{dx}{dt} = kx(A - fx) \quad \text{и} \quad \frac{dx}{dt} = k(B + fx)(A - fx)$$

для $\frac{d^2x}{dt^2} = 0$.

При $f \neq 1$ точка перегиба кривой определяется уравнением

$$x = \frac{A - B}{2f}.$$

При $f = 1$

$$x = \frac{A - B}{2}.$$

Конечный период реакции характеризуется следующим соотношением. Если обозначить для начальной стадии концентрации двух активных продуктов через n_1 и n_2, то уравнение затухающего процесса запишется в следующем виде:

$$\frac{dn_1}{dt} = -a_{11}n_1 + a_{12}n_j, \tag{6}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = a_{21}n_1 - a_{22}n_2, \tag{7}$$

где n_1 — уменьшение концентрации трехвалентного марганца (Mn^{III}); n_2 — увеличение концентрации конечного продукта Mn^{II}, т. е. двухвалентного марганца. Коэффициенты a_{1i} и a_{1j} рассчитываются на основе закона действующих масс (см. [10]).

В указанных уравнениях (6), (7) отрицательные члены характеризуют первичную убыль этих частиц вследствие их вступления в реакцию. Остальные два положительных члена характеризуют переход частиц одного сорта в другой.

Таким образом из анализа кинетической кривой видно, что переход от одного периода к другому происходит достаточно резко. При этом меняется не только вид кинетической кривой, но и изменяется внутренний характер самого процесса.

В периоде индукции активным молекулам реакции приходится преодолевать пассивное сопротивление реакции, вызванное наличием MnO_2, а самоиндуктивным, — преодолев эти сопротивления, ускорять общую реакцию, так как образовавшиеся при этом промежуточные продукты реакции обладают значительно бо́льшим запасом энергии, чем исходные продукты. В конечном периоде реакции число активных молекул постепенно уменьшается, и вследствие этого кривая скорости асимптотически приближается к оси абсцисс.

Выводы

1. При окислении щавелевой кислоты перманганатом нами экспериментально установлено образование четырехвалентного марганца, который при прочих равных условиях несет больший запас свободной энергии, чем семивалентный марганец. Его образование компенсируется одновременным цепным окислением другого промежуточного продукта — трехвалентного марганца.

2. При процессе происходит сложное взаимодействие 1) не только между исходными и конечными продуктами реакции, но и между исходным и промежуточным, 2) между промежуточным и конечным, 3) между одним промежуточным продуктом и другим.

3. Физические явления, происходящие в индукционном периоде, представляют собою не что иное, как вовлечение в реакцию тех новых промежуточных продуктов, которые по своей неустойчивости или кратковременности их жизни не могут быть исследованы самостоятельно и независимо от общей реакции.

4. При температуре от 0° до комнатной и слабокислой среде процесс окисления щавелевой кислоты перманганатом представляет собою типичный пример цепной реакции в жидкой фазе и протекает при посредстве образования промежуточных продуктов (четырехвалентный и трехвалентный марганец).

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила
19. X. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. N. A. Schilow, Zs. f. phys. Chem., 42, 643, 1903.
2. Harcourt a. Esson, Phil. Trans., 156, 1931, 1866.
3. Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, Москва, 1905.
4. F. Kessler, Pogg. Ann., 195, 238, 1903.
5. W. Ostwald, Zs. f. phys. Chem., 2, 137, 1888.
6. Е. И. Орлов, Исследования в области кинетики химических реакций и катализа, ОНТИ НКТП, Харьков, 1936.
7. Н. А. Тананаев, Объемный анализ, ГОНТИ, М., 1940.
8. И. М. Кольтгоф, Объемный анализ (торетические основы), Госхимиздат, 1932.
9. Н. А. Шилов. Объемный анализ, Госхимиздат, М., 1933.
10. Н. С. Акулов, Теория цепных процессов, Гостехтеоретиздат, М., 1951.
11. Д. И. Менделеев, Основы химии, Госхимиздат, т. I, М., 1947, стр. 578 (265).
12. А. Н. Бах, Учение о процессах окисления и активации кислорода, Успехи химии, т. 3, 1934.
13. A. N. Bach и Engler. Ber., 30, 1669, 1897.
14. Д. В. Алексеев, О взрывном разложении ацетилена, Извест. Педагог. ин-та им. П. Г. Шелапутина, Москва, кн. IV, 1915.
15. А. Г. Шафигуллин, Ученые записки КазГУ, т. III, кн. 3, 1951.

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ И РАСПЛАВЛЕННЫХ СТЕКОЛ

В. Т. Славянский

В связи с изучением жидкого состояния и большим значением вязкости в различных технологических процессах, вопрос о температурной зависимости вязкости жидкостей с давних пор привлекает внимание многих исследователей.

Формулы, предложенные различными авторами для вычисления вязкости в зависимости от температуры [1], либо имеют ограниченное применение, либо являются весьма приближенными, и вычисления по ним дают отклонения на десятки процентов от истинных значений вязкости, либо содержат по три и более постоянных величины*. Вычисления постоянных этих формул требуют знания значений вязкости при трех и более температурах. Ошибки экспериментальных значений вязкости, использованных для нахождения постоянных в формулах, многократно увеличиваются при вычислениях вязкости по этим формулам. Как правило, вычисления по формулам возможны лишь для значений вязкости, промежуточных между использованными для вычисления констант уравнений. Экстраполяции приводят к значениям, сильно отличающимся от истинных.

Целью настоящей работы является попытка использования графического метода нахождения температурной зависимости вязкости жидкостей [2].

Предлагаемый графический метод дает возможность изображать температурную зависимость вязкости любой жидкости в виде прямой. Для этого вязкость наносится на график со специально построенной функциональной шкалой вязкости на оси ординат и обычной шкалой температур на оси абсцисс. Функциональная шкала строится следующим образом: на графике с равномерными шкалами вязкости и температуры наносятся возможно более тщательно измеренные экспериментальные значения вязкости какой-либо жидкости в возможно большем интервале температур (см. правую часть рис. 1).

Проекция значений вязкости этого «стандартного» вещества на ось ординат дает неравномерную функциональную шкалу вязкости — Ф-шкалу. Вязкость стандартного вещества на графике, где на оси ординат отложена функциональная шкала вязкости в пуазах, а на оси ординат температура в °C, будет представлена в виде прямой, идущей под углом в 45°. Все другие жидкие вещества, температурная зависимость вязкости которых подчиняется тому же закону, что и вязкость стандартного вещества, на графике с Ф-шкалой будут представлены прямыми линиями, идущими под разными углами**.

---

* Эти замечания не относятся к известному уравнению Г. М. Панченкова (см. Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей, Гостоптехиздат, 1947; Журн. физ. химии, **24**, 1390, 1950). *Редакция*

** Несколько напоминающим описанный метод представляется так называемое соотношение Портера. Портер откладывал на оси абсцисс температуру, а на оси ординат — отношение абсолютных температур одинаковых вязкостей для пары жидкостей. Эти отношения в зависимости от температуры для целого ряда пар жидкостей дают прямые линии. Однако Гатчек [3], например, рассматривает это лишь как «весьма курьезное соотношение». Дальнейшего развития работа Портера, опубликованная в 1912 г., не имела.

Пользуясь этим методом, на рис. 2—6 представлены графики температурной зависимости вязкости различных расплавленных металлов, солей, легкоподвижных органических веществ и неорганических и органических стекол.

Для построения Ф-шкал в качестве стандартных были использованы данные по вязкости ртути, расплавленного азотнокислого лития, этилового спирта, расплавленного стеклообразного бисиликата натрия и салола. Значения вязкости при разных температурах как для стандартных веществ, так и для тех, вязкость которых нанесена на графиках, взяты из различных литературных источников [4]. Следует отметить, что относительно большой разброс точек на графиках для неорганических стекол обусловлен недостаточной точностью измерений вязкости. Из этих графиков можно заключить, что вязкость каждой группы мало отличающихся по своей природе жидкостей в зависимости от температуры может быть представлена в виде прямых. Это, в свою очередь, дает возможность надежной интерполяции и экстраполяции неизвестных значений вязкости с той точностью, с какой были определены значения вязкости, использованные для построения прямых.

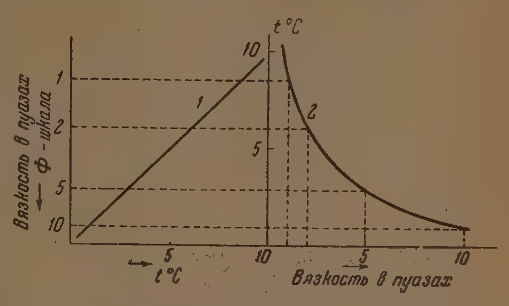


Рис. 1. Построение Ф-шкалы. *1* — вязкость стандартного вещества на графике с неравномерной Ф-шкалой вязкости на ординате и равномерной шкалой температуры на абсциссе; *2* — вязкость стандартного вещества на графике с равномерными шкалами вязкости и температуры

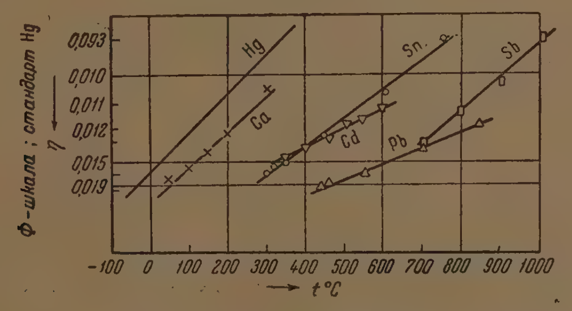


Рис. 2. Вязкость расплавленных металлов. Стандарт Hg

Опыт работы автора настоящей статьи в области вискозиметрии расплавленных стекол [5] показывает также, что построение графиков температурной зависимости в виде прямых дает возможность проверки качества экспериментальных данных по вязкости при той или иной температуре. Во всех случаях отклонения экспериментального значения вязкости от прямой, проведенной по большинству других точек, были установлены грубые нарушения условий проведения опыта, необходимых для получения достоверных значений вязкости.

На рис. 7, 8 представлена попытка нанесения на график с функциональной шкалой, предназначенной для жидкостей одного типа, вязкости жидкостей другого типа. На рис. 7 для построения функциональной шкалы служила ртуть — металл. Вязкость других расплавленных металлов выражена в виде прямых, а вязкость расплавленных KOH и NaCl —

в виде кривых. Аналогичная картина представлена и на рис. 8, где представлена вязкость неорганических стекол и простых спиртов на графике с Ф-шкалой для органических стекол. Это говорит о том, что температурный закон изменения вязкости, например, расплавленных металлов отли-

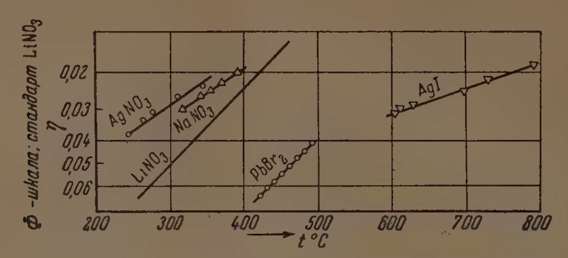


Рис. 3. Вязкость расплавленных солей. Стандарт $LiNO_3$

чается от такового для расплавленных солей; это же имеет место для органических и неорганических стекол. Отсюда следует, что построить Ф-шкалу, общую для всех веществ, нельзя. Точно так же, повидимому, не существует математическая зависимость вязкости жидкостей от температуры, общая для всех веществ.

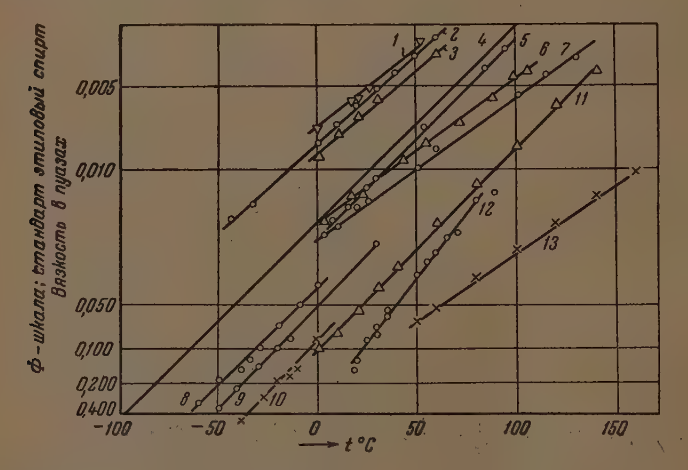


Рис. 4. Вязкость легкоподвижных органических веществ. *1* — диэтилкетон; *2* — метиловый спирт; *3* — бензол, *4* — этиловый спирт, *5* — аллиловый спирт; *6* — *i*-масляная кислота; *7* — н-масляная кислота; *8* — н-пропиловый спирт; *9* — н-бутиловый спирт; *10* — *i*-бутиловый спирт; *11* — гептиловый спирт; *12* — фенол; *13* — лауриновая кислота. Стандарт этиловый спирт

В ряде случаев наблюдается другой вид отклонений от прямой на графиках с Ф-шкалой, а именно, наличие переломов. Подобного рода переломы могут иметь место, повидимому, при изменении структуры жидкости, т. е. при полиморфном превращении в жидком состоянии. Вопрос этот разбирался автором настоящей работы в специальной статье [6]. Явление полиморфизма жидкостей наблюдалось также С. С. Уразов-

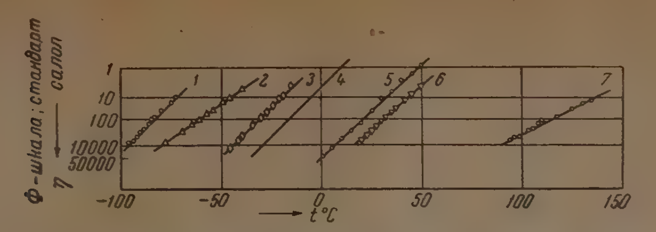


Рис. 5. Вязкость органических и нитратного стекол. 1 — лутидин; 2 — трибутирин; 3 — триацетин; 4 — салол; 5 — бетол; 6 — α-этоксифенил; 7 — стильбен. Стандарт салол

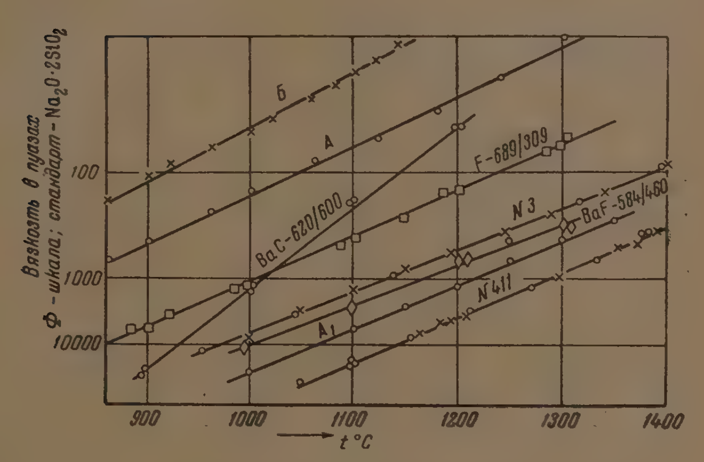


Рис. 6. Вязкость некоторых силикатных стекол. Стандарт $Na_2O \cdot 2SiO_2$

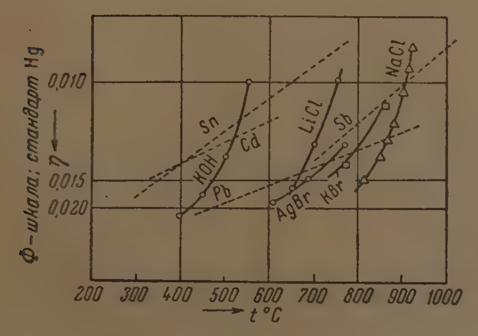


Рис. 7. Вязкость расплавленных солей и металлов на графике с Φ-шкалой для расплавленных металлов. Стандарт Hg

ским с сотрудниками [7], который предложил называть его молекулярной полиморфией.

Как указано выше, вязкость жидкостей, нанесенная на график с Ф-шкалой для веществ сильно отличающегося типа, не дает прямых линий.

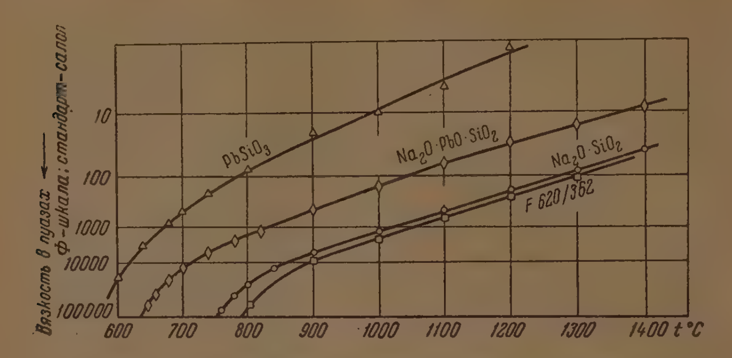


Рис. 8. Вязкость для некоторых силикатных стекол на графике с Ф-шкалой для органических стекол. *1* — $PbSiO_3$; *2* — $Na_2O \cdot PbO \cdot SiO_2$; *3* — $Na_2O \cdot SiO_2$, *4* — F620/362. Стандарт салол

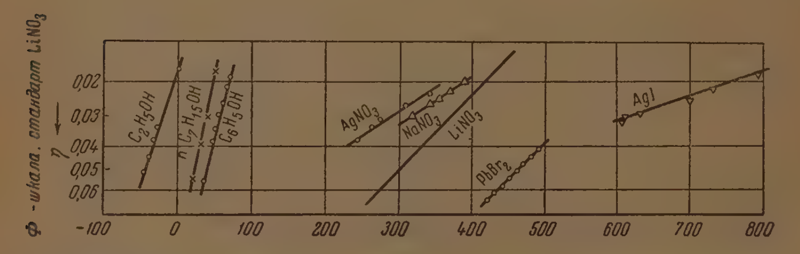


Рис. 9. Вязкость расплавленных солей и органических веществ на графике с Ф-шкалой для расплавленных солей. *1* — C_2H_3OH; *2* — $nC_2H_{15}OH$; *3* — C_6H_5OH; *4* — $AgNO_3$; *5* — $NaNO_3$; *6* — $LiNO_3$; *7* — $PbBr_2$; *8* — AgJ. Стандарт $LiNO_3$

Тем не менее сравнение вязкости жидкостей разных типов на одном графике дает возможность сделать некоторое заключение. На рис. 9 приведены вязкости расплавленных солей и органических веществ (одноатомных спиртов) на графике с Ф-шкалой для расплавленных солей; на рис. 10 сравниваются вязкости органических силикатных и нитратного стекол на графике с Ф-шкалой для силикатных стекол. Наклон прямых, изображающих температурный ход вязкости на графиках с Ф-шкалой, позволяет сделать заключение, что чем выше температурный интервал жидкого состояния, тем меньше изменение его вязкости с температурой.

В практике стекловарения стекла, вязкость которых сравнительно мало изменяется с температурой, называются «длинными»; стекла с сильно изменяющейся с температурой вязкостью называются «короткими». Таким образом органические вещества салол и бетол и расплав нитратов [8], существующие в жидком состоянии при сравнительно низких температурах, являются чрезвычайно короткими стеклами по сравнению с силикатными.

Это положение подтверждается и на целом ряде стекол простых составов систем Na_2O — SiO_2 и PbO — SiO_2 (рис. 11, 12). По мере увеличения содержания компонента, увеличивающего вязкость, а именно SiO_2, на-

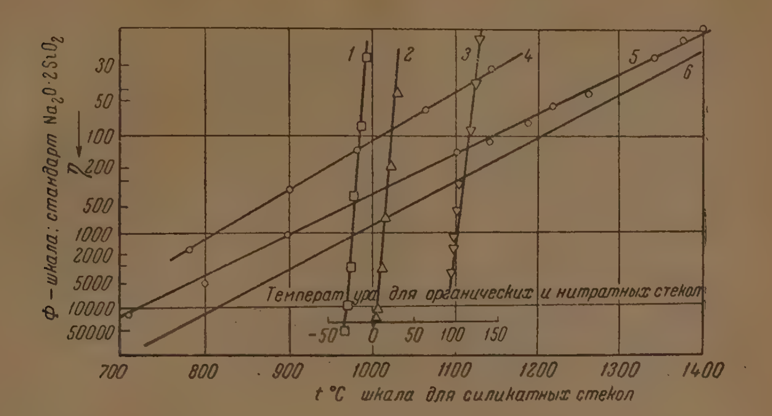


Рис. 10. Сравнение вязкости силикатных и органических стекол на графике с Ф-шкалой для силикатных стекол. *1* — салол; *2* — бетол; *3* — нитратное стекло; *4* — 23% *M* Na_2O; 77% *M* SiO_2; *5* — 65% *M* SiO_2, 17,5% *M* Na_2O, 17,5% *M* PbO; *6* — $Na_2O \cdot 2SiO_2$. Стандарт $Na_2O \cdot 2SiO_2$

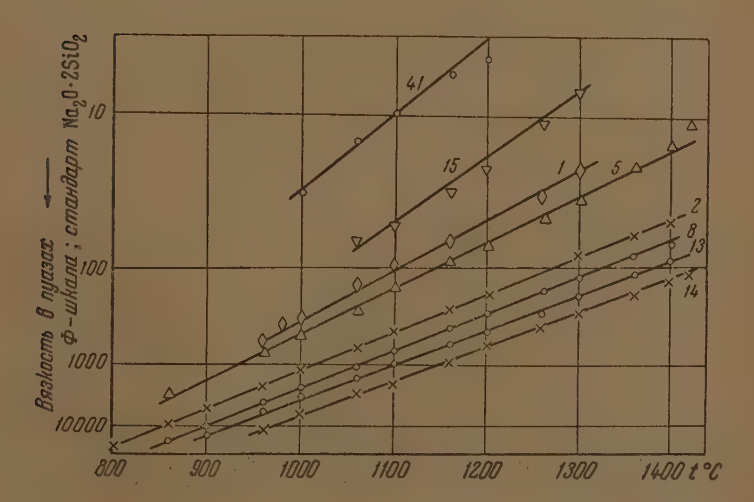


Рис. 11. Вязкость стекол системы Na_2O—SiO_2. Стандарт $Na_2O \cdot 2SiO_2$
Содержание SiO_2 возрастает от 41 к 14 стеклу.

клоны прямых становятся все меньше, и, таким образом, прямые располагаются в виде веера. Относительно более низкотемпературные стекла являются более короткими, что особенно хорошо видно на стеклах системы PbO — SiO_2 (рис. 12). Можно привести еще немало примеров применения графического метода с построением функциональной шкалы для анализа

температурной зависимости вязкости жидкостей, однако и приведенных достаточно, чтобы, оценить этот метод. Вне всякого сомнения, что подобный метод может быть использован для целого ряда случаев обработки экспериментальных данных для различных свойств и явлений, когда математический анализ является слишком сложным или мало разработанным.

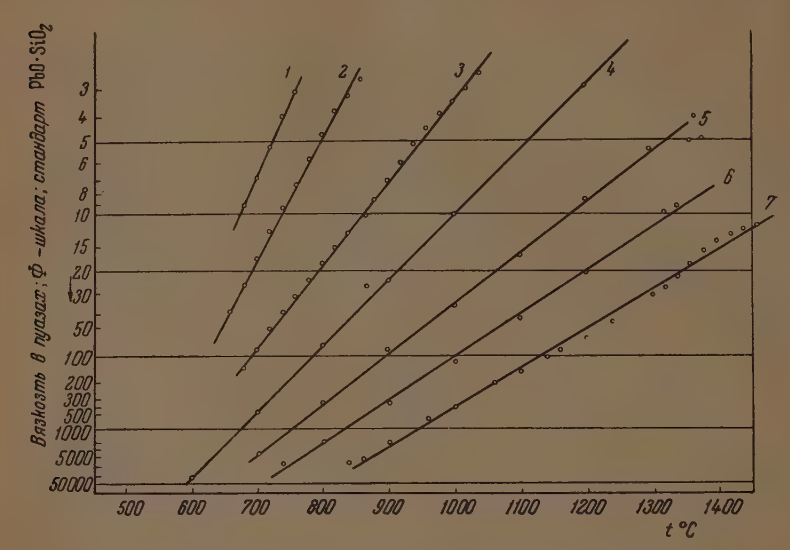


Рис. 12. Вязкость стекол системы PbO — SiO_2; *1*—64 PbO·36SiO_2; *2* — 3PbO·2SiO_2; *3* — 55 PbO·45 SiO_2; *4* — PbO·SiO_2; *5* — 46PbO·54SiO_2; *6* — 2PbO·3,5 SiO_2; *7* — PbO·2SiO_2. Стандарт PbO·SiO_2

Выводы

Попытка применения графического анализа температурной зависимости вязкости различных жидкостей с использованием функциональной шкалы позволяет сделать следующие выводы:

1. Температурная зависимость различных жидкостей на графике с Ф-шкалой может быть выражена в виде прямых в интервале вязкостей от 10^{-2} до 10^{+5} пуаз; это позволяет производить надежную интерполяцию и экстраполяцию данных.

2. Сравнение наклона прямых, выражающих вязкость различных веществ на графиках с Ф-шкалой, дает возможность утверждать, что «длина» стекол в огромном большинстве случаев зависит от интервала температур жидкого состояния: чем выше температуры этого интервала, тем стекла «длиннее».

Поступила
8. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Успехи физ. наук, **16**, 955, 1936; А. И. Бачинский, Zs. phys. Chem., **84**, 643, 1913; М. В. Охотин, ДАН, **71**, 527, 1950; G. Tamman, W. Masse, Zs. f. anorg. u. allg. Chem., 156, 245, 1926; Waterton, Journ. Soc. Glass Techn., **16**, 244, 1932.
2. E. P. Irany, Journ. Am. Chem. Soc., **60**, 2106, 1938; **61**, 1734, 1939.

3. Э. Гатчек, Вязкость жидкостей, ОНТИ, М.— Л., 1935, стр. 84.
4. Справочник физико-химических величин. Б. В. Дерягин, И. Хапанов, Журн. прикл. физ., 6, 78, 1929; П. Ф. Антипин, А. Ф. Алабышев и другие, Электрохимия расплавленных солей, ОНТИ, М.— Л., 1937; В. Т. Славянский, Журн. общ. химии, 18, 1259, 1948. (Физико-химические свойства тройной системы: окись натрия — окись свинца — кремнезем, Сборник под редакцией акад. И. В. Гребенщикова, М.— Л., 1949; L. Shartsis, S. Spinner, Journ. Am. Res. Bur. Stand., 46, 176, 1951.
5. В. Т. Славянский, Журн. физ. химии, 26, 1721, 1952.
6. В. Т. Славянский, ДАН, 18, 1077, 1947.
7. С. С. Уразовский и И. А. Щербаков, Журн. физ. химии, 22, 417, 1948; С. С. Уразовский с сотрудниками, Журн. физ. химии, 23, 1421, 1949; 24, 58, 1950; 24, 63, 1950.
8. В. Т. Славянский, Журн. оптико-механической промышленности, № 7, 1946.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

XXVI. ВЛИЯНИЕ МЕТИЛАМИНА НА ХОЛОДНОПЛАМЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ БУТАНА И БУТЕНА-2

А. А. Добринская, М. Б. Нейман и Н. К. Рудневский

В опубликованных ранее [1, 2] работах мы исследовали кинетику образования промежуточных продуктов во время периода индукции холодного пламени в чистой бутано-кислородной смеси, в присутствии примеси положительных катализаторов (перекиси этила и ацетальдегида), а также при низкотемпературном окислении бутена-2.

Во всех исследованных нами случаях во время периода индукции наблюдалось образование органических перекисей непредельных и предельных альдегидов, причем эти продукты накоплялись по экспоненциальному закону

$$[\mathrm{Prod}] = Ae^{\varphi t}, \qquad (1)$$

где φ — фактор автокатализа цепной окислительной реакции.

Обширный материал для понимания механизма окислительных процессов могло бы дать, по нашему мнению, исследование влияния примесей отрицательных катализаторов на кинетику окисления углеводородов различного строения.

Исследования ряда авторов [3—7] показали, что ароматические амины являются отрицательными катализаторами окислительных процессов. Аналогичные результаты получила Е. Вальковская [8] при изучении влияния анилина на холоднопламенное окисление этилового эфира.

В настоящей работе была поставлена задача изучить влияние метиламина на кинетику низкотемпературного окисления бутана и бутена-2.

По опытам Ю. Г. Герварта и М. Б. Неймана метиламин в такой же степени тормозит окисление, как ароматические амины [9]. Метиламин имеет высокое давление пара и потому может быть легко использован при исследовании окислительных реакций в газовой фазе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Описание установки

Эксперименты проводились на установке, описанной в предыдущих исследованиях [1].

Кинетика холоднопламенного окисления бутана и бутена-2 в присутствии примеси метиламина изучалась статическим методом. В предварительно эвакуированный кварцевый сосуд, нагретый до нужной температуры, впускалась реакционная смесь. Холодное пламя наблюдалось визуально. Периоды индукции измерялись при помощи секундомера.

По ходу процесса окисления производился отбор проб газовой смеси. Содержание органических перекисей и альдегидов в пробах определялось полярографическим методом, как описано ранее [10—13].

Получение и очистка исходных веществ

Бутан получался гидрированием псевдобутилена и очищался от непредельных углеводородов пропусканием через бромную воду.

Бутен-2 готовился разгонкой технического псевдобутилена на колонке Подбильняка.

Метиламин готовился из солянокислого метиламина и окиси кальция при нагревании по реакции

$$2CH_3NH_2HCl + CaO \rightarrow CaCl_2 + 2CH_3NH_2 + H_2O.$$

Стехиометрическая смесь CH_3NH_2HCl и CaO нагревалась до 400°C в реакционной колбе. Выделившийся при нагревании газ освобождался от паров воды в U-образной трубке, наполненной CaO, и поступал в ловушки, охлаждаемые жидким воздухом. Очистка метиламина производилась фракционированием под вакуумом. Для опытов бралась средняя фракция.

В табл. 1 приведены данные по давлению пара полученного нами метиламина.

Результаты наших определений хорошо согласуются с данными, имеющимися в литературе [14].

Кислород и водород были получены электролизом 15% NaOH. Газы очищались над палладизированным асбестом при 200°C и сушились пятиокисью фосфора. Далее кислород конденсировался жидким азотом и подвергался разгонке.

Водород применялся для выдувания кислорода из растворов, приготовленных для полярографического анализа.

Таблица 1

Упругость пара метиламина при различных температурах

T °C	p, мм
—14	630
—25	398
—32	251
—40	158
—48	100

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Влияние метиламина на период индукции холодного пламени бутана

Увеличение периода индукции под влиянием примеси метиламина исследовалось нами при температуре 320° C и $p = 290$ мм. При этих условиях период индукции холодного пламени бутана был равен 15 сек.

По мере прибавления метиламина период индукции τ закономерно увеличивался, как это видно из рис. 1 (кривая *1*).

Экспериментальные точки хорошо ложатся на кривую, описываемую уравнением:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 - by}, \qquad (2)$$

где y — концентрация метиламина. Коэффициент b в данном случае равен $2{,}09 \cdot 10^{-2}$.

Нами было исследовано также влияние метиламина на период индукции холодного пламени бутана при температурах 305, 295° C и давлении 290 мм. Результаты этих опытов изображены на рис. 1 (кривые *2* и *3*.).

Как и в описанном случае, периоды индукции резко увеличивались по мере прибавления метиламина.

Уравнение (2) вполне применимо к этим случаям, как это видно из рис. 1. Экспериментальные точки хорошо ложатся на линии, рассчитанные по указанному уравнению.

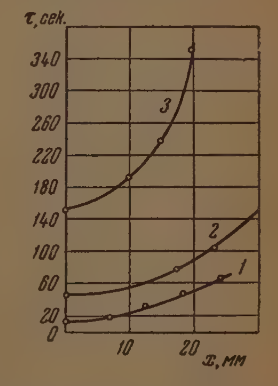


Рис. 1. Влияние примеси метиламина на период индукции в смеси $C_4H_{10} + O_2$ при $p = 290$ мм и температурах: *1* — 320, *2* — 305 и *3* — 295°C

Аналогичные данные получены нами при исследовании влияния метиламина на период индукции холодного пламени бутана при $p = 349$ мм и $T = 305°$ C.

Накопление перекисей и альдегидов во время периода индукции в случае добавки метиламина

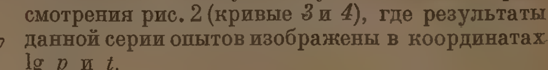
Мы исследовали изменение концентрации перекисей и альдегидов в случае добавки к бутано-кислородной смеси 24,3 мм метиламина. В определенные моменты времени мы выпускали продукты реакции из реакцион-

ного сосуда, вымораживали их жидким воздухом и после откачки кислородом выдували в электролитический сосуд для производства анализов.

Мы провели серию опытов при $T = 305°$ С и $p = 290$ мм. В этих условиях период индукции был равен 270 сек. Пробы отбирались через 120, 180, 210, 240 и 265 сек. после начала реакции.

Как и в случае чистой бутано-кислородной смеси [1], на полярограммах, полученных в 0,01 N HCl, имелись две волны электровосстановления перекисей при 0,2 и — 1,0 V.

Результаты накопления перекисей приведены на рис. 2 (кривые *1* и *2*). Перекиси накопляются по экспоненциальному закону. Это видно из рассмотрения рис. 2 (кривые *3* и *4*), где результаты



данной серии опытов изображены в координатах lg p и t.

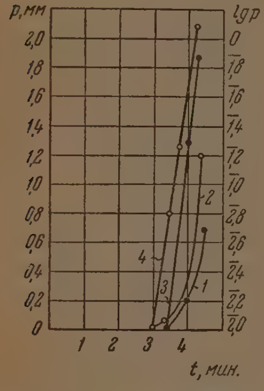
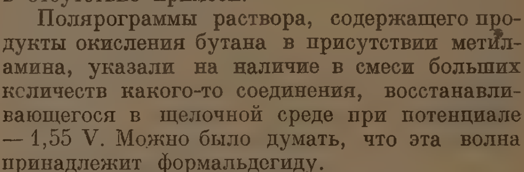


Рис. 2. Накопление перекисей во время периода индукции в смеси $C_4H_{10} + O_2 + 24{,}3$ мм CH_3NH_2 при $p = 290$ мм и $T = 305°$С. *1* — накопление перекиси ($E = -1{,}0$ V); *2* — накопление перекиси ($E = -0{,}2$ V); *3* и *4* — полулогарифмические анаморфозы кривых *1* и *2*

По наклону прямых и по точке их пересечения с осью ординат мы нашли, что в рассматриваемом случае $\varphi_{-0,2} = 0{,}55$ сек.$^{-1}$, $A = 1 \cdot 10^{-6}$, $\varphi_{-1,0} = 0{,}06$ сек.$^{-1}$, $A = 6 \cdot 10^{-6}$.

В случае добавки метиламина скорость образования перекисей уменьшается, период индукции возрастает с 63 до 270 сек., однако концентрация перекисей к концу периода индукции имеет примерно то же значение, что и в отсутствие примеси.



Полярограммы раствора, содержащего продукты окисления бутана в присутствии метиламина, указали на наличие в смеси больших количеств какого-то соединения, восстанавливающегося в щелочной среде при потенциале — 1,55 V. Можно было думать, что эта волна принадлежит формальдегиду.

М. Б. Нейман и М. И. Гербер [13] показали, что диффузионный ток формальдегида, в отличие от других соединений, очень сильно зависит от температуры. При нагревании раствора от 0 до 20° С диффузионный ток электровосстановления формальдегида возрастает в 4,5 раза. Авторы объясняют такую аномальную зависимость диффузионного тока формальдегида от температуры склонностью последнего к образованию гидратов. С повышением температуры гидратация уменьшается и полярографическая волна увеличивается.

Мы сняли полярограмму раствора, полученного поглощением продуктов окисления при 0° С. Затем раствор нагрели до 20° и вновь сняли полярограмму. Сравнение волн этого соединения показало, что при повышении температуры на 20° в указанном интервале высота волны увеличилась в 4,5 раза. На волне электровосстановления при —1,55 V был заметен небольшой максимум, характерный для волн формальдегида. На основании этих фактов мы считаем, что волна при —1,5 V принадлежит формальдегиду.

По нашим данным парциальное давление формальдегида к концу периода индукции при указанных условиях составляет примерно 6 мм.

Можно было предположить, что такие большие количества формальдегида получаются за счет окисления метиламина кислородом смеси.

Чтобы проверить это предположение, нами были поставлены специальные опыты, в которых вместо бутана в той же пропорции был взят азот. Присутствующий в этой смеси кислород мог взаимодействовать только с метиламином. Анализы показали, что если смесь находится в сосуде в течение 3—4,5 мин., то образуется формальдегид, парциальное давление

которого примерно равно 0,13—0,03 мм. Следовательно, формальдегид образуется не только при окислении метиламина, но главным образом вследствие окисления бутана.

Результаты опытов по накоплению формальдегида приведены в табл. 2.

Таблица 2

Накопление формальдегида во время периода индукции в смеси 133 мм C_4H_{10} + 133 мм O_2 + 24,3 мм CH_3NH_2

t, сек.	120	180	240	265
p, мм	0,8	1,0	4,6	6

Кроме волны при —1,5 V на полярограммах, полученных в щелочной среде, наблюдалась волна при —1,8 V, связанная с электровосстановлением высших альдегидов. Кривая накопления высших альдегидов приведена на рис. 3 (кривая *1*). При окислении бутана в присутствии метиламина высшие альдегиды накопляются во время периода индукции по экспоненциальному закону

$$[\mathrm{Ald}] = Be^{\varphi t}. \qquad (3)$$

Экспериментальные точки, изображенные в координатах $\lg p$ и t, хорошо укладываются на прямую (рис. 3). По наклону прямой и по пересечению ее с осью ординат мы нашли, что в данном случае $\varphi = 0{,}55$ сек., $B = 1{,}26 \cdot 10^{-6}$. Концентрация высших альдегидов в конце периода индукции в случае примеси метиламина значительно меньше, чем в случае чистой бутанокислородной смеси.

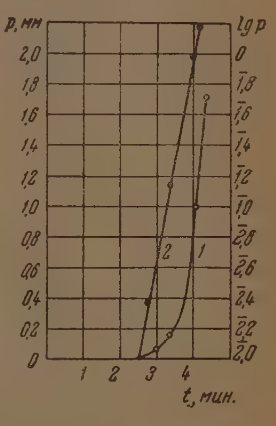


Рис. 3. Накопление высших альдегидов. *1* — во время периода индукции в смеси C_4H_{10} + O_2 + 24,3 мм CH_3NH_2 при $T = 305°$C; *2* — полулогарифмическая анаморфоза кривой *1*

Таким образом, анализ продуктов низкотемпературного окисления бутана в присутствии метиламина показал, что в этих условиях образуются органические перекиси, формальдегид и высшие альдегиды, причем альдегидов образуется значительно больше, чем в случае отсутствия метиламина.

Влияние примеси метиламина на период индукции холодного пламени бутена-2

Изменение τ под влиянием примеси метиламина исследовалось нами в сосуде при $T = 310°$ и $p = 290$ мм. При этих условиях период индукции был равен 84 сек. По мере прибавления CH_3NH_2 период индукции холодного пламени бутена плавно увеличивался, как это видно из рис. 4.

Мы проверили применимость к данному случаю формулы (1).

Из рис. 4 видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются на кривую, рассчитанную по уравнению:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1-0{,}0208y} \qquad (4)$$

Нами было исследовано влияние метиламина на период индукции холодного пламени бутена при ряде других температур и давлений. Результаты серии опытов при $T = 320$ и 330° С и $p = 290$ мм изображены на рис. 4 (кривые *2* и *3*).

Формула (2) оказалась применимой при всех исследованных условиях.

Накопление перекисей и альдегидов во время периода индукции бутена в случае добавки метиламина

Накопление перекисей и альдегидов изучалось нами при $T = 320°$ С и $p = 290$ мм в присутствии 25,2 мм метиламина. При этих условиях период индукции был равен 95 сек. Пробы отбирались через 40, 60, 70, 80 и 90 сек. На полярограммах промежуточных продуктов окисления бутена, полученных в 0,01 *N* HCl, можно было обнаружить волну при —1,5 V, связанную с электровосстановлением ионов водорода.

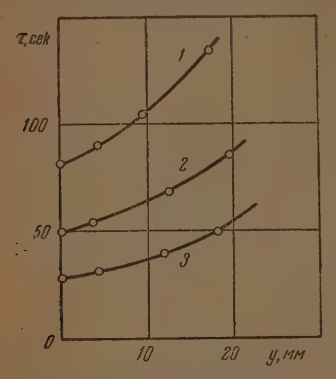


Рис. 4. Влияние метиламина на период индукции в смеси $C_4H_8 + O_2$, при $p = 290$ мм и температурах: *1* — 310, *2* —320 и *3*— 330°С

Волна при —0,6 V, обнаруженная нами [1] при окислении чистой бутенокислородной смеси, на этих полярограммах отсутствовала. Очевидно, перекись, образующаяся при окислении бутена и восстанавливающаяся при —0,6 V, разрушается, взаимодействуя с метиламином.

Полярограммы, полученные в 0,1 *N* LiOH, имели заметную волну при —1,5 V и едва заметную волну при —1,8 V. Последняя волна связана с электровосстановлением высших альдегидов. Специальные опыты, аналогичные описанным выше, позволили установить, что при —1,5 V восстанавливается формальдегид. Результаты наших опытов по исследованию накопления формальдегида во время периода индукции бутена приведены в табл. 3.

Таблица 3

Накопление формальдегида во время периода индукции в смеси $C_4H_8 + O_2 + 25{,}2$ мм CH_3NH_2 ($T = 320$ С° и $p = 290$ мм)

t, сек.	40	60	70	80
p, мм	7	15	20	27

Из таблицы видно, что к концу периода индукции бутена в случае примеси метиламина парциальное давление формальдегида равно 27 мм. Опыты по окислению метиламина, проведенные в тех же условиях, показали, что при окислении метиламина образуется 1,1 мм формальдегида. Поэтому в результате определения формальдегида, образовавшегося при окислении бутена, мы вводили соответствующую поправку. Наши опыты показали, что в присутствии метиламина разрушается органическая перекись, восстанавливающаяся при —0,6 V, прекращается образование кротонового альдегида и уменьшается скорость накопления высших альдегидов.

Мы провели также опыты по окислению бутена в присутствии метиламина при $T = 330°$ С. Эти опыты полностью подтвердили полученные ранее результаты и указали на отсутствие перекиси и кротонового альдегида в продуктах окисления бутена. Высшие альдегиды образуются в незначительных количествах.

Данные по накоплению формальдегида в этих условиях представлены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что парциальное давление формальдегида в конце периода индукции составляет 20 мм.

Таблица 4

Накопление формальдегида во время периода индукции в смеси $C_4H_8 + O_2 + 25{,}2CH_3NH_2$ ($T = 330$ °C, $p = 290$ мм)

t, сек.	30	40	52
p, мм	10	15,8	20

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим механизм торможения реакции окисления бутана и бутена-2 метиламином.

Допустим, что первичные центры цепной окислительной реакции образуются путем отщепления атома водорода от молекулы углеводорода со скоростью n_0 и цепь содержит ν звеньев. При этом предположении скорость накопления активного продукта (перекиси или альдегида) будет описываться дифференциальным уравнением

$$\frac{d\,[\mathrm{Prod}]}{dt} = n_0\nu + \varphi_0\,[\mathrm{Prod}], \tag{5}$$

где

$$\varphi_0 = \frac{f - g}{\Delta\tau}. \tag{6}$$

Здесь f и g — факторы разветвления и обрыва, а $\Delta\tau$ — средняя продолжительность жизни промежуточного продукта, приводящего к образованию вырожденных разветвлений.

Если отрицательный катализатор, в нашем случае метиламин, реагирует с активным продуктом (перекисью), уменьшая концентрацию последнего, то тем самым увеличивается фактор обрыва g и уменьшается фактор автокатализа φ_0.

Предположив, что уменьшение фактора автокатализа пропорционально концентрации амина y, можно считать, что фактор автокатализа в присутствии метиламина

$$\varphi = \varphi_0 - \alpha y, \tag{7}$$

Подставляя выражение для φ в уравнение (5), получим

$$\frac{d\,[\mathrm{Prod}]}{dt} = n_0\nu + (\varphi_0 - \alpha y)\,[\mathrm{Prod}]. \tag{8}$$

Если в первом приближении пренебречь изменением n_0, ν, φ и y по ходу реакции, то интегрирование уравнения (8) приводит к формуле:

$$\tau = \frac{1}{\varphi_0 - \alpha y}\ln\left[1 + \frac{x_\text{к}}{n_0\nu}(\varphi_0 - \alpha y)\right]. \tag{9}$$

Здесь $x_\text{к}$ — концентрация продукта, наблюдающаяся в конце периода индукции τ. Вводя величину

$$b = \frac{\alpha}{\varphi_0}, \tag{10}$$

мы преобразуем формулу (9) к виду:

$$\tau = \frac{1}{\varphi_0(1-by)} \ln\left[1 + \frac{x_к\varphi_0}{n_0\nu}(1-by)\right]. \qquad (11)$$

Так как при изменении y величина $\frac{1}{1-by}$ изменяется гораздо быстрее, чем $\ln\left[1 + \frac{x_к\varphi_0}{n_0\nu}(1-by)\right]$, можно приближенно считать, что

$$\tau = \frac{\tau_0}{1-by}. \qquad (12)$$

Здесь τ_0 — значение периода индукции, когда $y = 0$, т. е. в отсутствие примеси метиламина.

В экспериментальной части работы было показано, что зависимость периода индукции τ при окислении бутана и бутена от примеси метиламина y хорошо описывается формулами (2) и (4), имеющими такой же вид, как формула (12).

Следует отметить, что величина b имеет практически одно и то же значение при окислении бутана и бутена и не изменяется при изменении температуры и давления. Это видно из рассмотрения табл. 5.

Таблица 5

Величины b и φ_0 при окислении бутана и бутена

T, °C	p, мм	Бутан		Бутен	
		b	φ_0	b	φ_0
295	290	0,0240			
305	290	0,0218	0,13		
305	349	0,0235			
310	290			0,0235	
320	290	0,0209	0,46	0,0203	0,058
320	327			0,0206	
330	290			0,0208	0,10

Найденные нами значения b колеблются около среднего значения $b = 0,022$, причем максимальные отклонения не превышают 9% этой величины.

В таблице приведены для сравнения величины φ, которые при изменении температуры на 10—15° изменяются в 2—3,5 раза.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние метиламина на холоднопламенное окисление бутана и бутена-2.

2. Показано, что примесь метиламина увеличивает период индукции холодного пламени бутена и бутена-2 по закону

$$\tau = \frac{\tau_0}{1-by},$$

где $b \approx 0,022$.

3. Примесь метиламина уменьшает скорость нарастания концентрации органических перекисей во время периода индукции холодного пламени бутана.

4. При холоднопламенном окислении бутана и бутена в присутствии метиламина образуются значительные количества формальдегида.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
8. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, 24, 1169, 1951.
2. А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 623, 1953.
3. T. Midgley a. T. Boyd, Ind. Eng. Chem. 14, 589, 1922.
4. T. Boyd, Ind. Eng. Chem. 16, 893, 1924.
5. H. Callendar, R. Kind a. S. Sims, Engineering, 21, 475, 1926.
6. A. Egerton, Inst. Pert. Techn., 13, 281, 1927.
7. S. Cândea, N. Cristodulo, [Chimie et Industrie (Special numbers)], 31, 374, 1934.
8. Е. Вальковская, Цитируется по Бейли, Госхимиздат, 1940, стр. 113.
9. М. Б. Нейман и Ю. Г. Герварт, Научно-исслед. работы хим. институтов и лабор. АН СССР за 1941—43 гг., М., 1944.
10. С. С. Поляк и В. Я. Штерн, Журн. общ. химии, 10, 21, 1940.
11. М. И. Гербер, А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Труды Конференции по аналитической химии, т. 2, М., 1943.
12. М. Б. Нейман и М. И. Гербер, Журн. аналит. химии, 1, 211, 1946.
13. М. Б. Нейман и М. И. Гербер, Журн. аналит. химии, 2, 135, 1947.
14. J. Jolly, Journ. Chem Soc., 1957, 934.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

XXVII. КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ ПЕРЕКИСЕЙ И АЛЬДЕГИДОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПЕНТАНА

М. И. Гербер и М. Б. Нейман

При исследовании низкотемпературного окисления пентана одним из авторов были установлены основные закономерности, управляющие периодом индукции холодного пламени [1—4].

Период индукции τ сокращается при повышении давления и температуры по закону

$$\tau p^n e^{-\gamma/T} = \text{const}. \tag{1}$$

Во время периода индукции в смеси накопляются альдегиды и перекиси. Так как окисление пентана является цепной реакцией с вырожденными разветвлениями, можно думать, что концентрация перекисей и альдегидов во время периода индукции возрастает по закону

$$x = Ae^{\varphi t}\text{const}., \tag{2}$$

который был экспериментально подтвержден в случае окисления бутана [5].

Вышеуказанные закономерности холоднопламенного окисления пентана были подтверждены в работах [6, 7].

Настоящее исследование было предпринято с целью проверки применимости формулы (2) для описания кинетики накопления промежуточных продуктов во время периода индукции холодного пламени пентана. Кроме того мы исследовали влияние примеси гексадиена, легко вступающего в реакцию с органическими перекисями и перекисными радикалами, на длительность периода индукции и на скорость накопления промежуточных продуктов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Применявшаяся нами установка и методика работы описаны в одной из прежних работ [8].

Бо́льшая часть опытов была проведена со смесью паров нормального пентана с воздухом состава $C_5H_{12} + 4O_2 + 15{,}1\,N_2$. Коэффициент избытка воздуха этой смеси α равен 0,5.

Кинетика реакции наблюдалась по изменению давления при помощи мембранного манометра. В случае коротких периодов индукции индикаторные диаграммы регистрировались на фотбумаге. Продукты реакции в различные моменты времени выпускали из реакционного сосуда в ловушки, охлаждаемые жидким воздухом, где конденсировались промежуточные продукты окисления — альдегиды и перекиси. Количественное определение этих веществ производилось полярографическим методом. Формальдегид и высшие альдегиды определялись на фоне LiOH, а органические перекиси на фоне HCl, как описано в наших прежних работах [9, 10].

В продуктах окисления пентана были найдены формальдегид, ацетальдегид и три перекиси, восстанавливающиеся соответственно при —0,2; —0,6; —1,0 V. Одна из полярограмм перекисей, образующихся при окислении пентана, приведена на рис. 1. Волны веществ A, B и C, изображенные на рисунке, быстро уменьшаются и пропадают, если в полярографический сосуд добавить HJ. Этот факт свидетельствует о перекисной природе этих соединений. Волна D отвечает восстановлению ионов водорода.

Пентан легко образует холодное пламя, которое сопровождается резким скачком давления. На рис. 2 для примера изображено изменение

давления в реакционном сосуде после впуска пентано-воздушной смеси при температуре 270° С и давлении 300 мм. В этом опыте давление начало заметно возрастать через 24 сек. после впуска смеси в реакционный сосуд. Период индукции холодного пламени был равен 28 сек. При возникновении холодного пламени наблюдается скачок давления на 50 мм, свя-

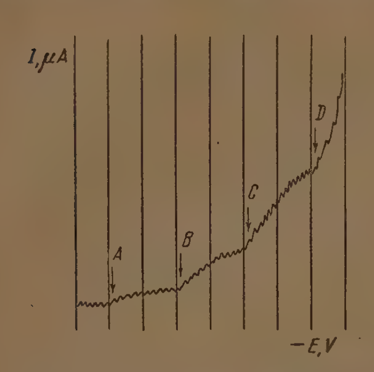


Рис. 1. Полярограмма электровосстановления продуктов окисления пентана на фоне 0,1 N HCl. A, B и C — начало электровосстановления различных перекисей; D— начало водородной волны

Рис. 2. Индикаторная диаграмма, снятая в области холоднопламенного окисления смеси пентана с воздухом при $\alpha=0{,}5$; $p = 300$ мм и $T = 270$°С

занный с увеличением числа молекул в результате реакции, а также с разогревом смеси. После угасания холодного пламени давление падает вследствие охлаждения продуктов реакции.

Влияние примеси гексадиена на период индукции пентана

Мы исследовали влияние примеси гексадиена-2,4 на период индукции холодного пламени пентано-воздушной смеси при $\alpha=0{,}5$, $p=300$ мм и $T=270$° С. Результаты этих опытов приведены на рис. 3.

Добавка гексадиена в небольшом количестве резко удлиняет период индукции. При концентрациях выше 2% по отношению к пентану гексадиен оказывает значительно меньшее влияние. Нужно отметить, что при этом не всегда возникает холодное пламя, а происходит тихое окисление с таким же окончательным приростом давления, как при холодном пламени. Повидимому, гексадиен, подобно амину и тетраэтилсвинцу [11], реагирует с перекисями, образующимися при окислении пентана, уменьшая таким образом фактор автокатализа, благодаря чему и удлиняется период индукции.

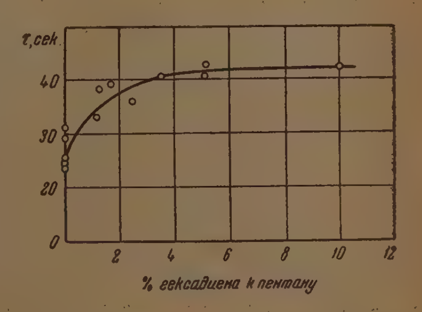


Рис. 3. Зависимость периода индукции холодного пламени пентана от примеси гексадиена-2,4. $\alpha = 0{,}5$; $p = 300$ мм; $T = 270$°С

Анализ продуктов окисления в период индукции холодного пламени пентана

Для исследования продуктов окисления пентана нами была взята воздушная смесь при $\alpha = 0{,}5$; $p = 300$ мм и $T = 270$°С.

В различные моменты времени отбирались пробы для анализа. Среди продуктов окисления были обнаружены перекиси, восстанавливающиеся в кислой среде при —0,2; —0,6 и —1,0 V (рис. 1).

На полярограммах, снятых в щелочной среде, отчетливо видны три волны, высота которых с течением времени не меняется. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что в продуктах окисления нет непредельных альдегидов с конъюгированной системой связей.

В щелочной среде при —1,6 V восстанавливается формальдегид, при —1,8V высшие предельные альдегиды, а при —1,4 V восстанавливается неидентифицированное нами вещество, которое мы в дальнейшем будем обозначать x.

Результаты количественного определения перекисей и альдегидов во время периода индукции окисления пентана приведены в табл. 1.

Таблица 1

Накопление альдегидов и перекисей во время окисления пентана с воздухом при $\alpha = 0{,}5$; $p = 300$ мм, $T = 270$ °C

$\frac{\tau}{\tau_1}$	Δp, мм	Перекиси в % к пентану				CH_2O	Высшие альдег.	x
		I —0,2 V	II —0,6 V	III —1,08 V	Всего p, мм	p, мм	p, мм	p, мм
0,64	0	0,04	0,36	0,52	0,14	0,36	0,058	0,022
0,76	0	0,29	0,70	0,73	0,26	0,59	0,074	0,049
0,85	2	0,31	0,54	1,28	0,32	0,77	0,243	0,174

Момент взятия пробы для анализа (табл. 1) определяется отношением времени τ, прошедшего от начала впуска смеси в реакционный сосуд до момента отбора пробы, к величине индукционного периода τ_1. Из аналитических данных следует, что основную часть продуктов окисления составляет формальдегид. К концу периода индукции накапливается до 5% формальдегида по отношению к пентану.

Высших альдегидов образуется примерно в три раза меньше.

Перекисей образуется около 2%, из них 40% являются гидроперекисями и алкилперекисями, а остальное количество падает на перекись, восстанавливающуюся при —1,0 V. Природу последней нам не удалось выяснить.

Влияние гексадиена на процесс окисления пентана

Влияние гексадиена на окисление пентана изучалось при тех же условиях, при которых изучалось окисление пентана в отсутствие гексадиена. Анализы брались в периоде индукции, как и в случае окисления пентана.

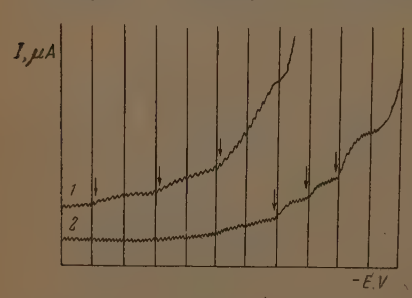


Рис. 4. Образцы полярограмм перекисей (кривая *1*) и альдегидов (кривая *2*), накопляющихся во время периода индукции холодного пламени в смеси пентана с воздухом при $\alpha = 0{,}5$; $p = 300$ мм и $T = 270$°C

На полярограммах, снятых на фоне HCl и на фоне LiOH, обнаружен ряд характерных волн.

Образцы полярограмм продуктов окисления пентано-воздушной смеси с добавкой 0,25% гексадиена (5,1% к пентану) при $\alpha = 0{,}5$, $p = 300$ мм, $T = 270$° C приведены на рис. 4.

Из рисунка видно, что при окислении пентана с добавкой гексадиена получаются те же вещества, которые были обнаружены в продуктах окисления пентана.

Результаты количественного определения продуктов окисления сопоставлены в табл. 2.

Таблица 2

Накопление альдегидов и перекисей во время периода индукции пентано-воздушной смеси, к которой добавлено 0,25 гексадиена-2,4 (5,1% к пентану) при $\alpha = 0{,}5$; p — 300 мм и T — 270 °C

$\frac{\tau}{\tau_1}$	Δp, мм	Перекиси в % к пентану				CH_2O	Высшие альдегиды	x
		I −0,28 V	II −0,6 V	III −1,0 V	Всего p, мм	p, мм	p, мм	p, мм
0,48	0	0,017	0,039	0,067	0,018	0,04	0,01	0,005
0,73	0	0,032	0,054	0,123	0,032	0,08	0,02	0,009

Полученные нами данные показывают, что в случае добавки к пентану гексадиена количество всех промежуточных продуктов снижается в несколько раз. Это ясно видно из табл. 3, в которой приведены концентрации альдегидов и перекисей при окислении чистого пентана и пентана в присутствии гексадиена в момент времени 0,7 τ.

Как видно из табл. 3, добавка гексадиена снизила количество перекисей в 7 раз, формальдегида в 6 раз, а высших альдегидов и продукта x в 3 раза.

Таблица 3

Промежуточные продукты при окислении пентана в момент времени 0,7τ, при $p = 300$ мм и $T = 270$ °C

Промежуточные продукты	Процент к пентану	
	без добавки гексадиена	с добавкой гексадиена
Перекиси	1,45	0,20
Формальдегид	3,10	0,50
Высшие альдегиды	0,50	0,16
x	0,20	0,06

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наши опыты показывают, что во время периода индукции холодного пламени пентана органические перекиси, формальдегид и высшие альдегиды накопляются по закону, описываемому формулой (2). Как показал Н. Н. Семенов [12], этот закон описывает возрастание концентрации продуктов, образующихся при протекании цепных реакций с вырожденными разветвлениями.

В случае окисления пентана начальными активными центрами являются, вероятно, радикалы C_5H_{11}, скорость генерирования которых n_0 при температурах порядка 300° C весьма мала.

Цепь развивается по схеме:

$$C_5H_{11} + O_2 = C_5H_{11}OO$$
$$C_5H_{11}OO + C_5H_{12} = C_5H_{11}OOH + C_5H_{11}$$

Разветвления происходят в результате мономолекулярной или бимолекулярной реакции с участием органической перекиси, причем образуются два радикала. Если фактор разветвления превышает фактор обрыва на величину φ, то дифференциальное уравнение, описывающее процесс возрастания концентрации активных центров n, имеет вид:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + \varphi n. \tag{3}$$

Интегрирование этого уравнения при ряде упрощающих предположений и приводит к формуле (2).

Если к смеси пентана с кислородом добавить гексадиен, то последний может оказать двоякое действие на протекание окислительной реакции.

Во-первых, гексадиен, благодаря легкости окисления, может образовывать сравнительно большое число начальных активных центров n_0'. Даже в случае малых добавок гексадиена величина n_0' может значительно превышать величину n_0.

Во-вторых, гексадиен может вступать в реакцию с органическими перекисями, что должно привести к уменьшению фактора автокатализа φ.

Как показывают наши опыты, при малых добавках гексадиена большую роль играет последнее обстоятельство, что приводит к резкому замедлению и возрастанию периода индукции. При больших добавках гексадиена наряду с уменьшением фактора автокатализа начинает заметно сказываться увеличение скорости генерирования начальных активных центров. При концентрациях гексадиена, бо́льших 3%, оба фактора примерно компенсируют друг друга, что приводит к приблизительной независимости величины периода индукции от количества добавленного гексадиена.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что во время периода индукции хлоднопламенного окисления пентана концентрация альдегидов и органических перекисей возрастает со временем по экспоненциальному закону.

2. Добавки гексадиена резко тормозят образование промежуточных продуктов окисления пентана и удлиняют период индукции холодного пламени.

3. Опыты приводят к заключению о двойственном влиянии на окисление пентана добавок гексадиена, который увеличивает скорость генерирования начальных активных центров и в то же время уменьшает фактор автокатализа.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
8. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Успехи химии, 7, 341, 1933.
2. Б. В. Айвазов и М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, 8, 88, 1936.
3. Б. В. Айвазов и М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, 8, 543, 1936.
4. Б. В. Айвазов и М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, 9, 231, 1937.
5. А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, 25, 1169, 1951.
6. M. Prettre, Ann. comb. liquids, № 4, 669, 1936.
7. М. Преттр, Проблемы кинетики и катализа, Л., вып. IV, 125, 1940.
8. М. И. Гербер и М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, 27, 1572, 1953.
9. М. Б. Нейман и М. И. Гербер, Журн. аналит. химии, 2, 135, 1947.
10. М. Б. Нейман и М. И. Гербер, Журн. аналит, химии 1, 211, 1946.
11. А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Кинетика цепных реакций окисления, Изд-во АН СССР, М., 1950.
12. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, Л., 1934.

О ПОКАЗАТЕЛЕ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ

В. И. Анисимов

Для определения показателя преломления двойных жидких систем автор предложил [1] следующую формулу:

$$n-1=d\left[\frac{n_1-n_2}{d_1-d_2}\frac{\frac{(n_2-1)\,d_1-(n_1-1)\,d_2}{d_1-d_2}}{d_2+x\,(d_1-d_2)}\right][1+Cx\,(1+x)], \qquad (1)$$

где n — показатель преломления смеси, d — плотность смеси, n_1 и n_2 — показатели преломления для составных частей смеси в чистом виде, d_1 и d_2, плотности для составных частей смеси в чистом виде, x — состав смеси, содержание в смеси составной части, которой присвоен значок 1, C — постоянный коэффициент для данной двойной смеси (при определенной температуре и длине волны), x выражает состав смеси по объему: если сумма объемов двух жидкостей, предназначенных для составления смеси равна единице, то x является объемом жидкости со значком 1; C — коэффициент нулевой размерности, определялся путем подбора.

Для доказательства применимости формулы (1) было сделано сопоставление для 20 различных двойных жидких систем показателя преломления, наблюдаемого различными авторами ($n_н$), и показателя преломления, вычисленного ($n_в$) по формуле (1); причем расхождения между $n_в$ и $n_н$ оказались находящимися в пределах возможной погрешности и были до $\pm$ 0,00020 (для систем, для которых $n_н$ был определен пятью знаками после запятой) и до $\pm$ 0,0003 (для систем, для которых $n_н$ был определен четырьмя знаками после запятой).

В настоящей работе расширяется применимость формулы (1).

Ниже сопоставлены показатели преломления ($n_н$), измеренные различными авторами, с показателями преломления ($n_в$), вычисленными по формуле (1) еще для следующих 12 двойных жидких систем:

1. Вода — ацетон [2].
2. Вода — n-пропиловый алкоголь [3, 4].
3. Бензол — диметиланилин [5].
4. Бензол — фенилметиловый эфир (анизол) [5].
5. Бензол — уксусная кислота [6].
6. Бензол — β-октилацетат [7].
7. Бензол — m-толуидин [8].
8. γ-Амиловый алкоголь — n-бутиловый алкоголь [9].
9. i-Бутиловый алкоголь — n-бутиловый алкоголь [9].
10. n-Пропиловй алкоголь — n-бутиловый алкоголь [9].
11. Циклогексан — тетрагидронафталин [10].
12. m-Нитротолуол — толуол [8].

Для этих систем числовые значения состава системы, плотности и показателя преломления (соответственно 1, 2 и 3-й столбцы в следующих ниже таблицах) мною взяты из указанных источников.

Система 1 вода — ацетон

% содержание (по весу) ацетона	d_{16}	n_D^{16}		$\Delta = (n_В - n_Н) \cdot 10^4$
		наблюд. ($n_Н$)	вычисл. по ф-ле (1) ($n_В$)	
0	0,999	1,3335	—	—
25	0,967	1,3513	1,3516	+ 3
50	0,924	1,3637	1,3634	— 3
66,9	0,888	1,3671	1,3674	+ 3
89,9	0,827	1,3648	1,3646	— 2
100	0,796	1,3606	—	—

Для C взято значение —0.001. Максимальное отклонение n, вычисленного по формуле (1), от n наблюденного равно ± 0,0003.

Система 2 вода — *n*-пропиловый алкоголь

% содержание (по весу) n-пропилового алкоголя	d_4^{15}	n_D^{15}		$\Delta = (n_В - n_Н) \cdot 10^4$
		наблюд. ($n_Н$)	вычисл. по ф-ле (1) ($n_В$)	
0	0,9991	1,3333	—	—
10	0,9852	1,3429	1,3428	— 1
20	0,9723	1,3523	1,3523	0
30	0,9535	1,3590	1,3593	+ 3
40	0,9331	1,3651	1,3652	+ 1
50	0,9124	1,3705	1,3703	— 2
60	0,8922	1,3754	1,3753	— 1
70	0,8719	1,3795	1,3795	0
80	0,8516	1,3831	1,3832	+ 1
90	0,8308	1,3860	1,3860	0
100	0,8077	1,3873	—	—

Для C взято значение —0,006. Максимальное отклонение n, вычисленного по формуле (1), от n наблюденного равно +0,0003.

Система 3 бензол — диметиланилин

Мольная дробь диметиланилина	d_4^{25}	n_{5893}^{25}		$\Delta = (n_В - n_Н) \cdot 10^4$
		наблюд. ($n_Н$)	вычисл. по ф-ле (1) ($n_В$)	
0	0,87288	1,49312	—	—
0,04103	0,87747	1,49634	1,49645	+ 1,1
0,10620	0,88444	1,50136	1,50148	+ 1,2
0,17136	0,89086	1,50635	1,50615	— 2,0
0,18428	0,89210	1,50693	1,50705	+ 1,2
0,21553	0,89510	1,50910	1,50920	+ 1,0
0,30450	0,90319	1,51478	1,51498	+ 2,0
0,37785	0,90945	1,51941	1,51948	+ 0,7
0,45819	0,91592	1,52396	1,52409	+ 1,3
0,56951	0,92438	1,53019	1,53007	— 1,2
0,79318	0,93955	1,54061	1,54071	+ 1,0
0,89552	0,94587	1,54511	1,54509	— 0,2
0,93004	0,94812	1,54643	1,54663	+ 2,0
1,00000	0,95185	1,54923	—	—

Молекулярный вес бензола — 78,046. Молекуляный вес диметиланилина — 121,09. Для C взято значение +0,0029. Максимальное отклонение n, вычисленного по формуле (1), от n наблюденного равно ± 0,00020.

Система 4 бензол — фенилметиловый эфир (анизол)

Мольная дробь анизола	d_4^{25}	n_{6563}^{25} наблюд. ($n_н$)	n_{6563}^{25} вычисл. по ф-ле (1) ($n_в$)	$\Delta=(n_в-n_н)\cdot10^4$
0	0,87288	1,49312	—	—
0,05000	0,88004	1,49414	1,49421	+0,7
0,10000	0,88700	1,49515	1,49525	+1,0
0,20000	0,90021	1,49713	1,49711	—0,2
0,30000	0,91311	1,49905	1,49903	—0,2
0,40000	0,92542	1,50082	1,50083	+0,1
0,50000	0,93720	1,50251	1,50254	+0,3
0,60000	0,94848	1,50412	1,50416	+0,4
0,70000	0,95927	1,50566	1,50569	+0,3
0,80000	0,96962	1,50714	1,50714	0,0
0,90000	0,97955	1,50857	1,50853	—0,4
1,00000	0,98924	1,50992	—	—

Молекулярный вес фенилметилового эфира — 108,06. Для C взято значение 0. Максимальное отклонение n, вычисленного по формуле (1), от n наблюденного равно +0,00010.

Система 5 бензол — уксусная кислота

% содержание (по весу) уксусной кислоты	d_4^{25}	n_D^{25} наблюд. ($n_н$)	n_D^{25} вычисл. по ф-ле (1) ($n_в$)	$\Delta=(n_в-n_н)\cdot10^4$
0,000	0,87368	1,49794	—	—
11,634	0,88678	1,48218	1,48212	—0,6
23,614	0,90153	1,46628	1,46614	—1,4
34,008	0,91580	1,45265	1,45246	—1,9
44,857	0,93198	1,43861	1,43843	—1,8
54,459	0,94743	1,42618	1,42609	—0,9
63,968	0,96439	1,41418	1,41416	—0,2
73,819	0,98341	1,40172	1,40184	+1,2
82,321	1,00142	1,39119	1,39138	+1,9
91,338	1,02218	1,38023	1,38032	+0,9
100,000	1,04390	1,36976	—	—

Для C взято значение — 0,024. Максимальное отклонение n, вычисленного по формуле (1) от n наблюденного равно ± 0,00019.

Система 6 бензол — 1-β-октилацетат

% содержание (по весу) октилацетата	d_{20}^{20}	n_{5790}^{20} наблюд. ($n_н$)	n_{5790}^{20} вычисл. по ф-ле (1) ($n_в$)	$\Delta=(n_в-n_н)\cdot10^4$
0,000	0,8802	1,5015	—	—
4,350	0,8787	1,4974	1,4972	—2
9,738	0,8777	1,4923	1,4923	0
15,842	0,8762	1,4865	1,4864	—1
23,142	0,8742	1,4796	1,4793	—3
29,168	0,8732	1,4742	1,4742	0
36,850	0,8718	1,4673	1,4675	+2
43,254	0,8708	1,4619	1,4621	+2
55,207	0,8687	1,4516	1,4519	+3
70,726	0,8661	1,4388	1,4387	—1
87,987	0,8632	1,4245	1,4248	+3
96,747	0,8622	1,4176	1,4179	+3
100,000	0,8617	1,4153	—	—

Для C взято значение —0,009. Максимальное отклонение n, вычисленного по формуле (1), от n наблюденного равно +0,0003.

Система 7 бензол — *m*-толуидин

% содержание (по весу) *m*-толуидина	d_4^{15}	n_D^{15}		$\Delta = (n_в - n_н) \cdot 10^4$
		наблюд. ($n_н$)	вычисл. по ф-ле (1) ($n_в$)	
0,0	0,8841	1,50439	—	—
25,1	0,9097	1,51966	1,51952	—1,4
48,3	0,9346	1,53405	1,53418	+1,3
67,1	0,9564	1,54713	1,54698	—1,5
84,4	0,9770	1,55898	1,55894	—0,4
100,0	0,9970	1,57068	—	—

Для C взято значение +0,001. Максимальное отклонение n, вычисленного по формуле (1), от n наблюденного равно —0,00015.

Система 8 γ-амиловый алкоголь — *n*-бутиловый алкоголь

% содержание (в молях) *n*-бутилового алкоголя	d_{25}^{25}	n_D^{25}		$\Delta = (n_в - n_н) \cdot 10^4$
		наблюд. ($n_н$)	вычисл. по ф-ле (1) ($n_в$)	
0	0,81286	1,40781	—	—
10,33	0,81241	1,40706	1,40698	—0,8
20,40	0,81191	1,40625	1,40610	—1,5
29,77	0,81153	1,40538	1,40530	—0,8
40,26	0,81112	1,40449	1,40434	—1,5
50,05	0,81067	1,40350	1,40337	—1,3
60,46	0,81033	1,40216	1,40236	+2,0
69,96	0,80988	1,40128	1,40129	+0,1
80,15	0,80923	1,40010	1,40003	—0,7
91,72	0,80871	1,39871	1,39852	—1,9
100	0,80827	1,39749	—	—

Молекулярный вес: *n*-амилового алкоголя —88, *n*-бутилового алкоголя — 74,08. Для C взято значение + 0,0034. Максимальное отклонение n, вычисленного по формуле (1), от n наблюденного равно +0,00020.

Система 9 *i*-бутиловый алкоголь — *n*-бутиловый алкоголь

% содержание (в молях) н-бутилового алкоголя	d_{25}^{25}	n_D^{25}		$\Delta = (n_в - n_н) \cdot 10^4$
		наблюд. ($n_н$)	вычисл. по ф-ле (1) ($n_в$)	
0	0,80041	1,39387	—	—
9,82	0,80117	1,39426	1,39428	+0,2
20,07	0,80219	1,39474	1,39481	+0,7
30,10	0,80292	1,39518	1,39518	0,0
40,46	0,80378	1,39548	1,39560	+1,2
50,26	0,80441	1,39584	1,39589	+0,5
62,61	0,80536	1,39638	1,39630	—0,8
70,24	0,80613	1,39658	1,39664	+0,6
80,01	0,80671	1,39690	1,39686	—0,4
91,78	0,80780	1,39719	1,39729	+1,0
100	0,80839	1,39749	—	—

Молекулярный вес *i*-бутилового алкоголя — 74,08, *n*-бутилового алкоголя — 74,08. Для C взято значение +0,002. Максимальное отклонение n, вычисленного по формуле (1), от n наблюденного равно +0,0012.

Система 10 *n*-пропиловый алкоголь — *n*-бутиловый алкоголь

% содержание (в молях) н-бутилового алкоголя	d_{25}^{25}	n_D^{25}		$\Delta = (n_в - n_н)\cdot 10^4$
		наблюд. ($n_н$)	вычисл. по ф-ле (1) ($n_в$)	
0	0,80236	1,38343	—	—
10,09	0,80331	1,38513	1,38517	+0,4
20,00	0,80402	1,38674	1,38674	0,0
30,13	0,80460	1,38820	1,38823	+0,3
40,26	0,80544	1,38987	1,38981	—0,6
50,09	0,80605	1,39128	1,39121	—0,7
60,55	0,80653	1,39259	1,39258	—0,1
79,83	0,80735	1,39504	1,39500	—0,4
89,92	0,80792	1,39634	1,39626	—0,8
100	0,80841	1,39749	—	—

Молекулярный вес *n*-пропилового алкоголя — 60, *n*-бутилового алкоголя — 74,08. Для *C* взято значение —0,0015. Максимальное отклонение *n*, вычисленного по формуле (1), от *n* наблюденного равно —0,00008.

Система 11 циклогексан — тетрагидронафталин

% содержание (по объему) тетрагидронафталина	d_{25}	n_{25}		$\Delta = (n - n_н)\cdot 10^4$
		наблюд. ($n_н$)	вычисл. по ф-ле (1) ($n_в$)	
0	0,7738	1,42342	—	—
19,88	0,8114	1,44685	1,44677	—0,8
39,82	0,8496	1,47016	1,47024	+0,8
60,03	0,8888	1,49560		
79,91	0,9272	1,51727	1,51729	+0,2
100	0,9661	1,54062	—	—

Из таблицы видно, что наблюденное число 1,49560 является ошибочным. Для *C* взято значение +0,005. Максимальное отклонение *n*, вычисленного по формуле (1), от *n* наблюденного равно 0,00008.

Система 12 *m*-нитротолуол — толуол

% содержание (по весу) толуола	d_4^{15}	n_{5893}^{15}		$\Delta = (n_в - n_н)\cdot 10^4$
		наблюд. ($n_н$)	вычислен. по ф-ле (1) ($n_в$)	
0	1,1630	1,54919	—	—
14,4	1,1095	1,54052	1,54069	+1,7
30,7	1,0544	1,53160	1,53152	—0,8
49,6	0,9970	1,52177	1,52181	+0,4
72,7	0,9353	1,51131	1,51119	—1,2
100,0	0,8715	1,49985	—	—

Для *C* взято значение +0,007. Максимальнос отклонение *n*, вычисленного по формуле (1), от *n* наблюденного равно +0,00017.

Для систем 1, 2, 5, 6, 7 и 12, для которых содержание компонентов дано по весу, вычисление содержания компонентов по объему x производилось по формуле:

$$x = \frac{\frac{y}{d_1}}{\frac{y}{d_1} + \frac{1-y}{d_2}}, \quad (2)$$

где x — содержание по объему компонента со значком 1, y содержание по весу компонента со значком 1, d_1 и d_2 плотности первого и второго компонента в чистом виде.

Для систем 3, 4, 8, 9 и 10, для которых содержание компонентов дано в молях, вычисление содержания компонентов производилось сначала по весу y по формуле [10]:

$$y = \frac{m_1 z}{m_2 + (m_1 - m_2) z} \quad (3)$$

и затем по объему по формуле (2).

В формуле (3) y — весовые и z — мольные доли компонента со значком 1, m_1 и m_2 — молекулярные веса компонентов.

Приведенное выше сравнение показателя преломления $n_н$, наблюдаемого разными авторами, и показателями преломления $n_в$, вычисленного по формуле (1), показывает, что расхождения между $n_в$ и $n_н$ не превышают $\pm$ 0,00020 (для систем, показатель преломления которых определен пятью знаками после запятой) и $\pm$ 0,0003 (для систем, показатель преломления которых определен четырьмя знаками после запятой), т. е. расхождения находятся в пределах возможной погрешности.

Итак, формула (1) применима к 32 двойным жидким системам.

Некоторые двойные жидкие системы при попытках применить к ним формулу (1) давали значительные отклонения, показывающие неприменимость к ним формулы (1). Изучение этих отклонений привело к изменению формул (1), путем замены коэффициента C двумя коэффициентами C_1 и C_2, соответственно относящимися к первому и второму компонентам смеси. Такая замена интересна с точки зрения физико-химических свойств составных частей двойной жидкой системы, так как теперь вместо коэффициента C, характерного для данной пары жидкостей при определенных условиях, можно говорить о коэффициенте C_1 или C_2 данной жидкости, находящейся в смеси с определенной другой жидкостью. Таким образом коэффициенты C_1 и C_2 дают возможность выявить индивидуальные особенности каждой жидкости, входящей в состав данной двойной смеси, и сам коэффициент C приобретает более определенное физико-химическое содержание.

Измененная формула имеет вид:

$$n - 1 = d \left[\frac{n_1 - n_2}{d_1 - d_2} + \frac{\frac{(n_2-1)\,d_1 - (n_1-1)\,d_2}{d_1 - d_2}}{d_2 + x\,(d_1 - d_2)}\right] [1 + C_1 x^2 (1-x) + C_2 (1-x)^2 x], \quad (4)$$

где значения всех букв и значков те же, что и для формулы (1), x — содержание компонента со значком 1, взятое по объему.

Для подтверждения применимости формулы (4) приводится сопоставление показателей преломления $n_в$, вычисленных по формуле (4), с показателями преломления $n_н$ для тех же условий, определенных путем непосредственных измерений, для следующих 10 двойных жидких систем:

13. Вода — уксусная кислота [12].
14. Бензол — анилин [5].

15. Бензол — бензонитрил [5].
16. Анилин — этиловый спирт [13].
17. Этиловый спирт — сероуглерод [14].
18. *i*-Пропиловый алкоголь — н-бутиловый алкоголь [9].
19. Этилацетат — иодистый этил [6].
20 Гексан — *m*-толуидин [8].
21. Циклогексан — декагидронафталин [10].
22. Пропиловый алкоголь — 2-дибромэтан [15].

Система 13 вода — уксусная кислота

% содержание (по объему) уксусной кислоты	d_{20}	n_D^{20}		$\Delta = (n_в - n_н) \cdot 10^4$
		наблюд. ($n_н$)	вычисл. по ф-ле (4) ($n_в$)	
0	0,99827	1,33313	—	—
14,339	1,01960	1,34380	1,34386	+0,6
44,431	1,05450	1,36362	1,36362	0,0
71,194	1,06930	1,37496	1,37503	+0,7
83,828	1,06940	1,37722	1,37739	+1,7
100	1,05020	1,37265	—	—

Для C_1 взято значение +0,0325 и для C_2 взято значение +0,005. Максимальное отклонение n, вычисленного по формуле (4), от n, наблюденного, равно +0,00017.

Система 14 бензол — анилин

Модельная дробь анилина	d_4^{25}	n_{6563}^{25}		$\Delta = (n_в - n_н) \cdot 10^4$
		наблюд. ($n_н$)	вычисл. по ф-ле (4) ($n_в$)	
0	0,87288	1,49312	—	—
0,08574	0,88640	1,50082	1,50085	+0,3
0,22112	0,90747	1,51292	1,51297	+0,5
0,38822	0,93262	1,52755	1,52753	—0,2
0,46817	0,94428	1,53435	1,53431	—0,4
0,59155	0,96214	1,54466	1,54468	+0,2
0,71177	0,97907	1,55447	1,55451	+0,4
0,78628	0,98925	1,56050	1,56040	—1,0
0,89170	1,00330	1,56867	1,56850	—1,7
1,00000	1,01749	1,57662	—	—

Для C_1 взято значение +0,002 и для C_2 взято значение —0,002. Максимальное отклонение n, вычисленного по формуле (4), от n наблюденного равно — 0,00017. Молекулярный вес: бензола 78,046, анилина 93,062.

Система 15 бензол — бензонитрил

Мольная дробь бензонитрила	d_4^{25}	n_{6563}^{25} наблюд. ($n_н$)	n_{6563}^{25} вычисл. по ф-ле (4) ($n_в$)	$\Delta = (n_в - n_н)\cdot 10^4$
0	0,87288	1,49312	—	—
0,07543	0,88461	1,49550	1,49560	+1,0
0,09701	0,88805	1,49622	1,49638	+1,6
0,14828	0,89545	1,49793	1,49788	—0,5
0,20560	0,90375	1,49974	1,49968	—0,6
0,23865	0,90835	1,50062	1,50065	+0,3
0,31304	0,91847	1,50294	1,50281	—1,3
0,39255	0,92893	1,50520	1,50505	—1,5
0,44008	0,93505	1,50647	1,50638	—0,9
0,55560	0 94967	1,50976	1,50963	—1,3
0,56821	0,95113	1,51010	1,50994	—1,6
0,63912	0,95978	1,51196	1,51187	—0,9
0,85754	0,98532	1,51752	1,51756	+0,4
0,86299	0,98588	1,51765	1,51767	+0,2
1,00000	1,00105	1,52096	—	—

Молекулярный вес: бензола 78,046, бензонитрила 103,05. Для C_1 взято значение —0,001 и для C_2 взято значение —0,009. Максимальное отклонение n, вычисленного по формуле (4), от n наблюденного равно $\pm 0{,}00016$.

Система 16 анилин — этиловый спирт

Состав смеси (по весу)	$d_{16,3}$	$n_D^{16,3}$ наблюд. ($n_н$)	$n_D^{16,3}$ вычислен. по ф-ле (4) ($n_в$)	$\Delta = (n_в - n_н)\cdot 10$,
Анилин	1,02478	1,58818	—	—
2 части анилина + 1 часть этил. спирта	0,95888	1,51596	1,51580	—1,6
1 часть анилина + 1 часть этил. спирта	0,92284	1,47886	1,47906	+2,0
1 часть анилина + 2 части этил. спирта	0,88467	1,44095	1,44087	—0,8
Этиловый спирт	0,80810	1,36403	—	—

Для C_1 взято значение + 0,09 и для C_2 взято значение + 0,01. Максимальное отклонение n, вычисленного по формуле (4), от n наблюденного равно + 0,00020.

Система 17 этиловый спирт — сероуглерод

% содержание (по объему) сероуглерода	d_{20}	n_F^{20} наблюд. ($n_н$)	n_F^{20} вычисл. по ф-ле (4) ($n_в$)	$\Delta = (n_в - n_н)\cdot 10^4$
0	0,79628	1,36676	—	—
39,386	0,97177	1,47039	1,47044	+0,5
57,289	1,05425	1,52081	1,52097	+1,6
71,135	1,12167	1,56279	1,56270	—0,9
100	1,26354	1 65268	—	—

Для C_1 взято значение — 0,025 и для C_2 взято значение — 0,053. Максимальное отклонение n, вычисленного по формуле (4), от n наблюденного равно + 0,00016.

Система 18 *i*-пропиловый алкоголь — *n*-бутиловый алкоголь

% содержание (в молях) *n*-бутилового алкоголя	n_{25}^{25}	n_D^{25} наблюд. ($n_н$)	n_D^{25} вычисл. по ф-ле (4) ($n_в$)	$\Delta = (n_в - n_н)\cdot 10^4$
0	0,78343	1,37538	—	—
10,26	0,78662	1,37810	1,37817	+0,7
20,12	0,78946	1,38086	1,38066	—2,0
30,20	0,79242	1,38325	1,38317	—0,8
40,45	0,79533	1,38560	1,38562	+0,2
50,86	0,79776	1,38767	1,38780	+1,3
60,02	0,79991	1,38967	1,38968	+0,1
73,40	0,80318	1,39233	1,39247	+1,4
79,64	0,80462	1,39386	1,39371	—1,5
90,21	0,80675	1,39580	1,39562	—1,8
100	0,80888	1,39747	—	—

Молекулярный вес: *i*-пропилового алкоголя 60, *n*-бутилового алкоголя 74,08. Для C_1 взято значение — 0,0001 и для C_2 взято значение + 0,002. Максимальное отклонение *n* вычисленного по формуле (4), от *n* наблюденного — 0,00020.

Система 19 этилацетат — иодистый этил

% содержание (по весу) иодистого этила	d_4^{25}	n_D^{25} наблюд. ($n_н$)	n_D^{25} вычисл. по ф-ле (4) ($n_в$)	$\Delta = (n_в - n_н)\cdot 10^4$
0,000	0,89422	1,37005	—	—
19,082	0,99263	1,38150	1,38152	+0,2
35,007	1,09390	1,39393	1,39383	—1,0
49,517	1,20707	1,40822	1,40815	—0,7
59,741	1,30314	1,42090	1,42079	—1,1
68,529	1,39950	1,43402	1,43382	—2,0
74,566	1,47573	1,44447	1,44450	+0,3
82,792	1,59373	1,46121	1,46121	0,0
89,093	1 6993	1,47646	1,47657	+1,1
94,970	1,81215	1,49318	1,49327	+0,9
100,000	1,92282	1,50992	—	—

Для C_1 взято значение — 0,017 и для C_2 взято значение — 0,034. Максимальное отклонение *n*, вычисленного по формуле (4), от *n* наблюденного равно — 0,00020.

Система 20 гексан — *m*-толуидин

% содержение (по весу) толуидина	d_4^{22}	n_D^{22} наблюд. ($n_н$)	n_D^{22} вычисл. по ф-ле (4) ($n_в$)	$\Delta = (n_в - n_н)\cdot 10^4$
0,0	0,6617	1,37441	—	—
27,7	0,7277	1,41346	1,41362	+1,6
44,9	0,7761	1,44278	1,44262	—1,6
63,1	0,8361	1,47860	1,47850	—1,0
83,1	0,9138	1,52395	1,52413	+1,8
100,0	0,9913	1,56746	—	—

Для C_1 взято значение + 0,028 и для C_2 взято значение + 0,003. Максимальное отклонение *n*, вычисленного по формуле (4), от *n* наблюденного равно + 0,00018.

Система 21 циклогексан — декагидронафталин

% содержание (по объему) декагидро-нафталина	d_{25}	n_{25}		$\Delta = (n_в - n_н) \cdot 10^4$
		наблюд. ($n_н$)	вычисл. по ф-ле (4) ($n_в$)	
0	0,7738	1,42342	—	—
19,95	0,7956	1,43432	1,43447	+1,5
39,92	0,8149	1,44464	1,44446	—1,8
59,62	0,8375	1,45465	1,45456	—0,9
79,89	0,8561	1,46471	1,46468	—0,3
100	0,8800	1,47509	—	—

Для C_1 взято значение $+0{,}022$ и для C_2 взято значение $+0{,}002$. Максимальное отклонение n, вычисленного по формуле (4), от n наблюденного равно $-0{,}00018$.

Система 22 пропиловый алкоголь — 2-дибромэтан

% содержание (по весу) дибромэтана	$d_{18,07}$	$n_D^{18,07}$		$\Delta = (n_в - n_н) \cdot 10^4$
		наблюд. ($n_н$)	вычисл. по ф-ле (4) ($n_в$)	
0	0,80659	1,386161	—	—
10,0084	0,86081	1,391892	1,39191	+0,2
20,9516	0,92908	1,399136	1,39917	+0,3
40,7320	1,08453	1,415815	1,41588	+0,65
60,0940	1,29695	1,439013	1,43896	—0,5
80,0893	1,62640	1,475796	1,47587	+0,7
90,1912	1,86652	1,503227	1,50330	+0,7
100	2,18300	1,540399	—	—

Для C_1 взято значение $-0{,}01$ и для C_2 взято значение $-0{,}02$. Максимальное отклонение n, вычисленного по формуле (4), от n наблюденного равно $+0{,}00007$.

Для систем 16, 19 и 22, для которых дано весовое содержание компонентов, вычисление содержания компонентов по объему производилось по формуле (2). Для систем 14, 15 и 18, для которых дано мольное содержание компонентов, вычисление содержание компонентов по объему производилось последовательным применением формул (3) и (2).

Из сравнительных таблиц для систем 13—22 видно, что расхождение между $n_в$ и $n_н$ не превышает 0,00020, находится в пределах возможной погрешности и, следовательно, что формула (4) применима к этим системам для вычисления показателя преломления различных концентраций двойных жидких систем.

Формула (4) отличается от формулы (1) вторым множителем в правой части равенства, заключенным в квадратные скобки. Эти выражения будут равны друг другу, т. е.

$$1 + C_1 x^2 (1 - x) + C_2 (1 - x)^2 x = 1 + Cx (1 - x), \quad (5)$$

если

$$C_1 = C_2 \tag{6}$$

Действительно, тогда левая часть равенства (5) преобразуется

$$1 + C_1x^2(1-x) + C_2(1-x)^2x = 1 + C_1x^2(1-x) + C_1(1-x)^2x =$$
$$= 1 + C_1x(1-x)(x+1-x) = 1 + C_1x(1-x).$$

В последнем выражении мы взяли C со значком 1, но с таким же основанием можно взять C со значком 2 на основании равенства (6), или значок у C вообще можем опустить, так как он теряет в этом случае смысл, т. е. $C_1 = C_2 = C$ и тогда окончательно получим правую часть выражения (5). Таким образом доказано, что формулы (1) и (4) тождественны между собой при условии, что C_1 равно C_2.

Итак, основной формулой, определяющей показатель преломления двойной жидкой системы в зависимости от плотности смеси, содержания в смеси компонентов и от плотности и показателя преломления компонентов в чистом виде, является формула (4). Формула (1) является частным случаем формулы (4) и применима при условии, что C_1 равно C_2.

Таким образом на примерах 42 двойных жидких систем показана применимость формулы (4), что является веским доказательством достоверности формулы (4) и дает возможность, кроме дальнейшего расширения области применимости формулы (4) к новым смесям, начать анализ этой формулы и, в частности, заняться изучением коэффициента C, который является отражением определенных свойств оптических сред.

Выводы

Рассматривается зависимость показателя преломления двух жидких систем, взятых в любом соотношении, от плотности этой смеси и показателей преломления и плотностей компонентов смеси, взятых в чистом виде. Для этой зависимости предлагается формула (4), достоверность которой подтверждается ее применимостью к 42 системам.

Поступила
21. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Анисимов, Журн. физ. химии, **27**, 674, 1953.
2. P. Drude, Zs. phys. Chem., **23**, 267, 1897.
3. Справ. ФХТ вел., ТЭ, V, 275—276, 1931.
4. То же, VIII, стр. 79, 1931.
5. Martin a. Collie, Journ. Chem. Soc., London, 2658, 1932.
6. Hubbard, Zs. phys. Chem., **74**, 207, 1910.
7. Справ. ФХТ вел., ТЭ, VIII, 99, 1931.
8. Dessart, Bull. Soc. chim. Belgique, **35**, 9, 1926.
9. V. C. G. Trew a. G. M. C. Watkins, Trans. Farad. Soc. 29, 1310, 1933.
10. W. MakFarlane a. G. Wright, Journ. Chem. Soc. London, 114, 1933.
11. Н. С. Курнаков, Введение в Физико-химический анализ, 4-изд. 1940, стр. 242.
12. L. Buchkremer, Dissertation, Bonn, 1890.
13. Landolt — Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, B. 2, 995, 1923.
14. Wüllner, Ann. Phys., **133**, 1, 1868.
15. Schütt, Zs. phys. Chem., **9**, 349, 1892.

О ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ВОДОРОДА И ОКИСИ УГЛЕРОДА ПО ОТНОШЕНИЮ К ОКИСЛАМ ЖЕЛЕЗА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. Н. Кузнецов

Газообразный водород широко применяется для низкотемпературного восстановления окислов железа при приготовлении активных железных катализаторов. Кроме того, водород как восстановитель наряду с окисью углерода применяется в лабораторном эксперименте для изучения кинетики и механизма восстановления окислов железа. Важность окиси углерода как восстановителя в процессах выплавки металлов из руд переоценить невозможно. Поэтому сравнение восстановительной активности этих двух газов и особенно детальное изучение характера кинетических кривых может представить большой интерес для выяснения механизма восстановления окислов железа.

Исследованию этого вопроса посвящено большое число работ, подробный критический обзор которых дан О. А. Есиным и П. В. Гельдом [1], М. А. Павловым [2] и др.

Из литературных данных по этому вопросу бросается в глаза противоречивость выводов отдельных авторов. Так, например, В. И. Кармазин [3], М. И. Коробова и Н. И. Коробов [4] и др. пришли к выводу о том, что при температуре ниже 840°C восстановительная активность окиси углерода по отношению к окислам железа гораздо выше, чем водорода. По мнению этих авторов, такое различие восстановительной активности объясняется следующими свойствами рассматриваемых восстановителей и продуктов их окисления.

1. При температуре ниже 840°C пары воды диссоциируют на водород и кислород легче, чем углекислый газ диссоциирует на окись углерода и кислород. При температуре выше 840°C это соотношение переходит в обратное, и углекислый газ начинает диссоциировать легче, чем пары воды.

2. Водород и пары воды, как более легкие газы, чем CO и CO_2, быстрее диффундируют в поры куска руды. А так как в условиях высоких температур процесс восстановления переходит, как правило, в диффузионную область, то становятся понятными преимущества водорода как восстановителя по сравнению с окисью углерода в условиях высоких температур.

Мы считаем, что приведенная термодинамическая и далеко неполная кинетическая характеристика восстановителей без глубокого анализа механизма и кинетики процессов восстановления различных окислов железа не может дать ясную картину этих весьма сложных процессов.

Поэтому не случайно, что другая группа исследователей, например, С. Т. Ростовцев [5], М. А. Павлов [2], Г. И. Чуфаров с сотрудниками [6], О. А. Есин и П. В. Гельд [1] и др. высказывают прямо противоположную точку зрения.

Согласно мнению этих авторов, по термодинамическим данным восстановление окислов железа при температуре ниже 840°C должно полнее осуществляться окисью углерода; в кинетическом же отношении эти два газа ведут себя иначе. По их мнению, водород при всех температурах восстанавливает окислы железа быстрее, чем окись углерода, и преимущество водорода перед окисью углерода растет с понижением температуры. Такое своеобразное поведение восстановителей, по мнению этой группы авторов, объясняется большей адсорбируемостью молекул водорода на активных центрах межфазовой поверхности реакционной зоны, что приводит к их значительной деформации и повышению реакционной способности.

ВЫБОР МЕТОДИКИ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По нашему мнению, противоречивость в выводах отдельных авторов никак нельзя объяснить ошибками опытов. Эта противоречивость объясняется своеобразными особенностями самого механизма восстановления окислов железа и недостаточно полным исследованием этих особенностей. В настоящей работе мы поставили перед собой за-

дачу попытаться выяснить особенности поведения этих двух газов на разных ступенях восстановления Fe_2O_3 согласно механизму В. А. Ройтера, В. А. Юза и А. Н. Кузнецова [7].

Для решения поставленной задачи мы считаем, что исследование необходимо проводить в таких условиях, в которых процесс меньше всего осложнялся бы макрокинетическими факторами. Из литературных данных по восстановлению окислов железа известно, что на скорость восстановления окислов железа оказывает влияние не только кристаллохимическое превращение фаз, но и давление газа-восстановителя, скорость газового потока, присутствие в газе газообразных продуктов и других примесей, характер восстанавливаемого окисла (его состав, структура, пористость, способ приготовления и т. д.), диффузионные и адсорбционные явления, ступенчатость процесса и другие параметры.

Чтобы достаточно точно изучить влияние на процесс одного из параметров, необходимо по возможности полнее устранить влияние других.

Большинство исследователей для изучения восстанавливаемости окислов железа применяли установки проточного типа, в которых условия движения газообразного восстановителя к окислу и удаление газообразных продуктов реакции были по возможности близкими к таковым в доменной печи. Контроль за скоростью процесса осуществлялся или при помощи дифференциальной потери веса при восстановлении навески окисла, подвешенной к чувствительным весам, и проверкой химическим анализом твердых продуктов в конце опыта [5], или анализом отходящей газовой смеси [3].

Г. И. Чуфаров с сотрудниками применяли герметичную установку циркуляционного типа. Такая установка позволяла проводить процесс восстановления в большом интервале давлений восстановителя: от 0,02 мм рт. ст. до атмосферного. Газообразные продукты реакции вымораживались в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. В процессе опыта давление газа все время уменьшалось, поэтому контроль за скоростью процесса осуществлялся путем измерения понижения давления газовой смеси чувствительным манометром или манометром Мак-Леода в случае низких давлений.

Нам кажется, что даже в значительной степени усовершенствованная методика исследования восстановления в установке проточного типа [5] не может обеспечить достаточно тонкий контроль за изменением скорости процесса. Самые чувствительные весы обладают некоторой инерцией и менее чувствительны к удалению ничтожных количеств кислорода окисла, по сравнению с контролем за скоростью процесса по объему потребленного восстановителя. Герметичная установка циркуляционного типа Г. И. Чуфарова с сотрудниками не обеспечивает постоянства давления газа-восстановителя в процессе опыта.

В настоящей работе мы применили герметичную установку циркуляционного типа, подробно описанную в работе В. А. Ройтера с сотрудниками [7]. Подобная конструкция установки, по нашему мнению, отвечает предъявленным требованиям, которые мы поставили в нашей работе.

Исследование проводилось при постоянном давлении газа-восстановителя в 525 мм рт. ст. на протяжении всего опыта при температурах 210, 234, 254, 276, 298 и 330°. Исследованию были подвергнуты химически чистые окислы железа: готовый препарат Fe_3O_4 и искусственно полученная магнитная окись Fe_2O_3. Fe_3O_4 получалась из Fe_2O_3 полным восстановлением водородом при 400°C до Fe и последующим окислением парами воды до Fe_3O_4. Чистота препаратов проверялась химическим и рентгеноструктурным анализом.

Из соответствующих окислов ручным винтовым прессом прессовались таблетки весом 0,5 г. Прессование проводилось без добавки связывающих материалов.

Результаты опытов наносились на график в виде кинетических кривых. На оси ординат откладывалось количество прореагировавшего восстановителя в миллилитрах, пересчитанное на нормальные условия и на 1 г восстанавливаемого окисла, а на оси абсцисс — время ведения опыта в минутах. Кроме того, данные опытов наносились на график в виде дифференциальных кинетических кривых. На оси ординат откладывалась скорость поглощения восстановителя в мл/мин., пересчитанная на нормальные условия и на 1 г восстанавливаемого окисла, а на оси абсцисс — степень восстановления (последняя выражалась количеством потребленных миллилитров восстановителя, причем количество миллилитров восстановителя пересчитывалось на нормальные условия и на 1 г восстанавливаемого окисла). На рис. 1 и 2 представлены примеры кинетических кривых для процессов восстановления окиси железа водородом и окисью углерода при разных температурах. На рис. 3 и 4 приведены те же данные в виде дифференциальных кинетических кривых.

Из графиков следуют выводы, подтверждающие результаты, полученные В. А. Ройтером с сотрудниками [7].

1. Водород при низких температурах является гораздо менее активным восстановителем Fe_2O_3 в Fe_3O_4, чем окись углерода. Так, ниже 254° С водород практически не восстанавливает окиси железа, в то время как с окисью углерода процесс идет с вполне измеримой скоростью даже при 210° С.

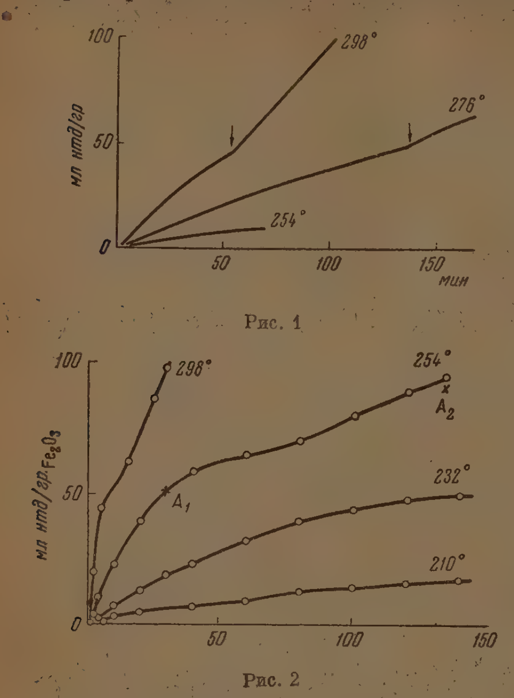


Рис. 1

Рис. 2

2. На всех кривых явно различаются два участка (рис. 3 и 4): первый неавтокаталитический соответствует восстановлению Fe_2O_3 до Fe_3O_4, так как перелом на кривых близок к удалению 11% кислорода (46,8 мл восстановителя при нтд. Второй участок, имеющий автокаталитический характер, соответствует дальнейшему восстановлению Fe_3O_4 в Fe.

3. В случае восстановления водородом начальная скорость процесса примерно равна (или даже несколько меньше) скорости его во втором периоде, за точкой перегиба кривой. При этом чем ниже температура восстановления, тем отчетливее наблюдается повышение скорости во втором периоде, сразу же за автокаталитической областью (рис. 3).

При восстановлении окисью углерода, наоборот, начальная скорость примерно в 5—10 раз больше, чем скорость процесса во втором периоде восстановления, сразу же за автокаталитической областью. При этом чем выше температура, тем более резкое понижение скорости наблюдается в послеавтокаталитической области (рис. 4).

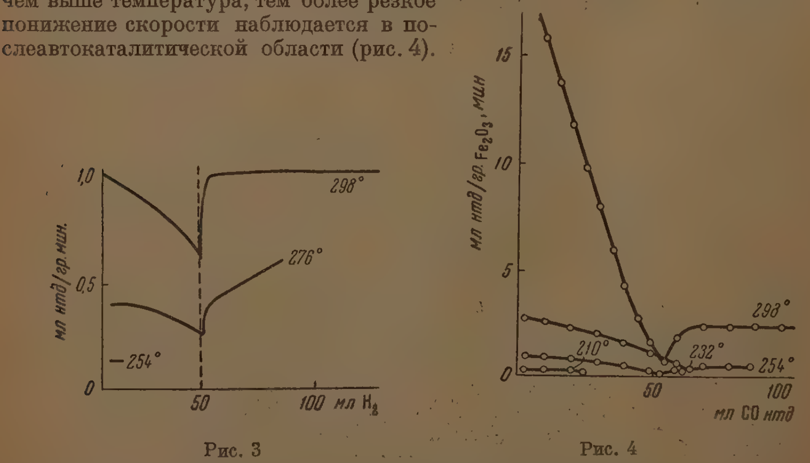


Рис. 3

Рис. 4

На рис. 5 и 6 нанесены кривые восстановления магнитной окиси железа водородом и окисью углерода при разных температурах.

Для построения кинетических кривых восстановления Fe_3O_4 окисью углерода бралась суммарная скорость процесса без введения поправки на побочную реакцию распада окиси углерода.

На рис. 7 и 8 те же данные представлены в виде дифференциальных кинетических кривых.

Из графиков следует: 1) процесс восстановления Fe_3O_4 имеет отчетливо выраженный автокаталитический характер. Период индукции более резко выражен в случае восстановления Fe_3O_4 водородом. 2) В одинаковых условиях начальная скорость восстановления Fe_2O_3 водорода примерно равна скорости восстановления Fe_3O_4 в послеавтокаталитической области (ср. рис. 1 и 7). 3) В одинаковых условиях начальная скорость восстановления Fe_2O_3 окисью углерода примерно в 15—20 раз больше скорости восстановления Fe_3O_4 в послеавтокаталитической области. 4) На кривых отсутствует какой-либо заметный излом кривой в точке, отвечающей переходу Fe_3O_4 в FeO.

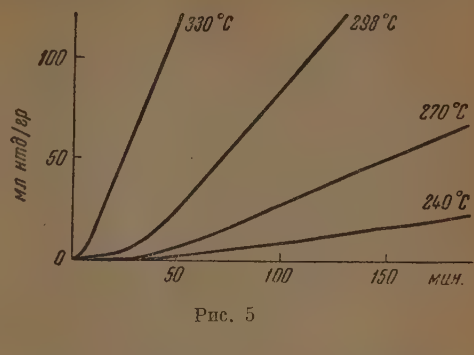


Рис. 5

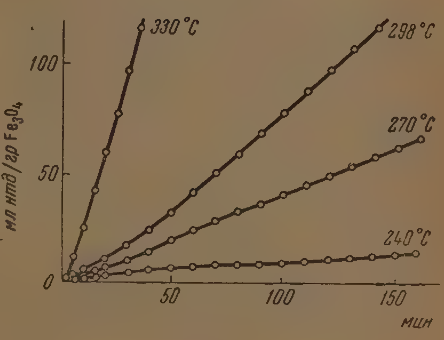


Рис. 6

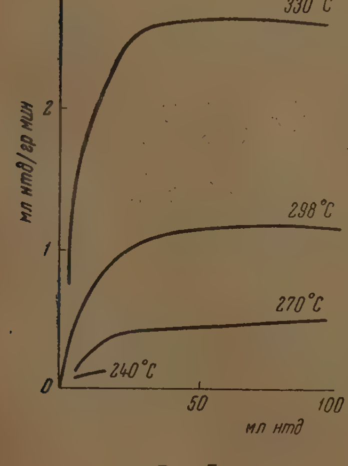


Рис. 7

Проверка отсутствия побочных реакций

При восстановлении окислов железа окисью углерода возможна побочная реакция распада окиси углерода: $2CO \rightarrow C + CO_2$. Так как эта реакция

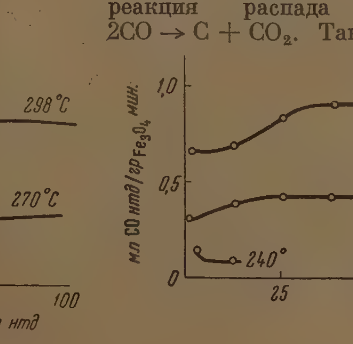


Рис. 8

приводит к уменьшению объемов реагирующих газов, то наша установка позволяла достаточно точно осуществлять контроль за скоростью этой реакции. Если проводить опыт на коротких исследуемых участках

(чтобы меньше сказывалось действие CO_2) без вымораживания углекислого газа, то уменьшение объема газовой смеси будет связано только с протеканием этой реакции. Кроме того, по разности объемов вступившей в реакцию окиси углерода и получившегося углекислого газа можно с большой точностью судить о протекании данной реакции.

Неоднократными наблюдениями установлено, что на первой стадии восстановления Fe_2O_3 до Fe_3O_4 реакция распада окиси углерода не идет. При восстановлении Fe_3O_4 реакция распада окиси углерода идет лишь после потребления 20—25 мл восстановителя, а далее протекает тем с большей скоростью, чем глубже восстановлен образец.

Приводим данные химического анализа частично восстановленных образцов Fe_3O_4 окисью углерода на содержание связанного (карбидного) и свободного углерода.

Экспериментальные данные							Расчетные данные
Вес навески	Колич. мл нтд CO_2, потреблен. в опыте	Колич. мл нтд CO_2, образов. в опыте	Потеря продукта реакции в результате реакции $2CO = C + CO_2$	Общее содержание углерода в % к навеске	Содержание свободного углерода в % к навеске	Содержание связанного углерода в % к навеске	% карбида железа в навеске, рассчитанный по связанному углероду, исходя из формулы Fe_3C
0,7903	120,63	85,56	35,07	1,02	0,14	0,88	13,16
0,4966	124,05	94,26	29,79	1,26	0,24	1,02	15,26

Примечание. Процент Fe_3C подсчитывался по формуле

$$\% = \frac{179{,}55 \cdot (\%\ \text{связан. углерода})}{12}.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В. А. Ройтер с сотрудниками [7] предложили объяснение механизма восстановления окиси железа, схема которого в несколько измененном виде изображена нами на рис. 9. Процесс при низких температурах протекает в две стадии. Вторая стадия восстановления Fe_2O_3 (после излома кривой в точке превращения Fe_2O_3 в Fe_3O_4) и восстановление искусственно приготовленного препарата Fe_3O_4 имеет отчетливо выраженный автокаталитический характер. Большое сходство второй ветви кинетической кривой восстановления Fe_2O_3 (после точки перегиба) с кинетической кривой восстановления Fe_3O_4 лишний раз подтверждает ранее нами установленное положение о том, что ослаблением влияния макрокинетических факторов нам удалось надежно расчленить процесс на две стадии [7].

Автокаталитический характер процесса восстановления Fe_2O_3 во второй стадии и восстановление Fe_3O_4 связаны не только с образованием зародышевых центров новой кристаллической фазы металлического железа, а главным образом с зарождением реакционных цепей по схеме:

$$Fe_3O_4 \xrightarrow{+H_2} FeO^* \xrightarrow{+H_2} Fe^* \xrightarrow{+Fe_3O_4} \begin{cases} FeO^* \\ FeO^* \xrightarrow{+H_2} Fe^* \rightarrow Fe_{\text{крист}} \\ FeO^* \\ FeO^* \end{cases}$$

в результате чего происходит резкое развитие реакционной зоны и самоускорение процесса.

Период индукции связан с медленной стадией отнятия кислорода от Fe_3O_4 по схеме: $Fe_3O_4 + H_2 \rightarrow FeO^* + H_2O$, и он тем больше, чем ниже температура, при которой ведется процесс.

А

Первая стадия

$Fe_2O_3 \xrightarrow{+H_2} FeO^*$

$FeO^* \xrightarrow{+Fe_2O_3} Fe_3O_4$

$FeO^* \xrightarrow{+H_2} Fe^* \xrightarrow{+Fe_3O_4} FeO^* \xrightarrow{+Fe_2O_3} Fe_3O_4$

Вторая стадия:

$Fe_3O_4 \xrightarrow{+H_2} FeO^*,\ FeO^*,\ FeO^*$

$FeO^* \xrightarrow{+H_2} Fe^*,\ FeO^* \xrightarrow{+H_2} Fe^*,\ FeO^* \xrightarrow{+H_2} Fe^*$

$Fe^* \xrightarrow{+Fe_3O_4} FeO^*,\ FeO^*,\ FeO^*,\ FeO^*$

$FeO^* \xrightarrow{+H_2} Fe^* \rightarrow Fe$

крист

Б

Первая стадия

$Fe_2O_3 \xrightarrow{+CO} FeO^*$

$FeO^* \xrightarrow{+Fe_2O_3} Fe_3O_4$

$FeO^* \xrightarrow{+CO} Fe^* \xrightarrow{+Fe_3O_4} FeO^* \xrightarrow{+Fe_2O_3} Fe_3O_4$

Вторая стадия

$Fe_3O_4 \xrightarrow{+CO} FeO^*,\ FeO^*,\ FeO^*$

$FeO^* \xrightarrow{+CO} Fe^*,\ FeO^* \xrightarrow{+CO} Fe^*,\ FeO^* \xrightarrow{+CO} Fe^*$

Затем идет побочная реакция распада окиси углерода

$mFe^* \xrightarrow{+nCO} mFe(CO)n$ (адсорбц.) $\rightarrow$ FemCn (карбиды)

Рис. 9

Наличием значительного периода индукции, очевидно, объясняется вывод, сделанный отдельными авторами (см. [8]) о том, что магнитная окись железа восстанавливается труднее, чем окись железа. В послеавтокаталитической области, после значительного развития реакционных цепей, медленная стадия отнятия кислорода от Fe_3O_4 почти полностью выключается и не лимитирует процесса. Поэтому в послеавтокаталитической области восстановления Fe_3O_4 водородом при низких температурах скорость процесса даже несколько больше начальной скорости восстановления [Fe_2O_3] (рис. 3).

При восстановлении Fe_2O_4 и Fe_3O_4 окисью углерода начальная скорость процесса гораздо больше скорости восстановления водородом. Согласно предположению, высказанному В. А. Ройтером с сотрудниками [7], это различие в поведении газов объясняется не только различной адсорбируемостью молекул реагирующих газов на активных центрах межфазовой поверхности реакционной зоны, но и термодинамическими соотношениями для систем:

$$Fe_2O_3 + H_2 \rightleftarrows 2FeO^* + H_2O, \tag{1}$$

$$Fe_2O_3 + CO \rightleftarrows 2FeO^* + CO_2. \tag{2}$$

На рис. 10 приведены графики K_p как функции температуры для процессов восстановления Fe_2O_3 водородом (1) и окисью углерода (2) до кристал-

лической фазы FeO (значения K_p рассчитаны по данным справочника «Термические константы неорганических веществ», изд. 1949 г.).

При температуре 254° С равновесное соотношение

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \approx 4,6,$$

в то время как

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \approx 400.$$

Равновесные соотношения элементарных стадий для (1) и (2) должны быть, конечно, значительно ниже, так как свободная энергия FeO^* выше таковой для $FeO_{крист}$, но отношение между константами равновесия для (1) и (2) будут соответственно равны. При низких температурах условия равновесия для процесса (1) почти в 100 раз менее благоприятны, чем для процесса (2). Уже небольшое количество паров воды должно остановить процесс (1), в то время как CO_2 должно влиять на процесс (2) значительно меньше.

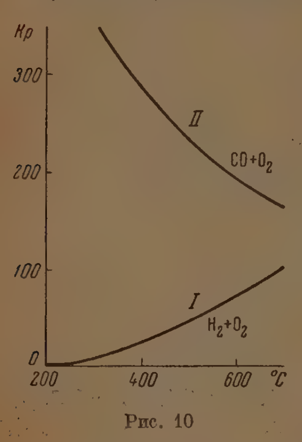


Рис. 10

При восстановлении Fe_2O_3 во второй стадии и при восстановлении Fe_3O_4 окисью углерода резкое понижение скорости процесса после начального периода связано с побочной реакцией распада окиси углерода.

Как только образовалась кристаллическая фаза металлического железа, сейчас же начинается распад окиси углерода. Детальное рассмотрение механизма распада окиси углерода в присутствии металлического железа выходит за предел поставленной в данной работе задачи. Поэтому мы его рассматривать не будем, а сошлемся на работу О. А. Есина и П. В. Гельда [1], в которой рассматривается этот вопрос. В процессе распада окиси углерода по суммарной реакции $2CO \rightarrow CO_2 + C$ образуется углерод в активной форме, который взаимодействует с активными атомами железа и дает карбиды $Fe_m C_n$.

В результате этой второй побочной реакции углерода с активными атомами железа происходит обрыв цепей процесса восстановления Fe_3O_4 (рис. 9)

$$Fe_3O_4 \xrightarrow{+Fe^*} \begin{cases} \nearrow FeO^* \\ \nearrow FeO^* \\ \searrow FeO^* \\ \searrow FeO^* \end{cases}$$

что приводит к резкому понижению скорости процесса восстановления Fe_3O_4 окисью углерода.

В результате обрыва реакционных цепей восстановление Fe_3O_4 окисью углерода вынуждено протекать по менее выгодному направлению отнятия кислорода от Fe_3O_4 и FeO, а это приводит к понижению скорости восстановления Fe_3O_4 окисью углерода в 15—20 раз по сравнению с начальной скоростью восстановления Fe_2O_3 тем же восстановителем, тогда как в случае восстановления водородом такого понижения скорости процесса восстановления Fe_2O_3 во второй стадии и Fe_3O_4 не наблюдается.

На основании полученных нами экспериментальных данных становятся вполне понятными те причины, которые привели различных авторов к противоречивым выводам о восстановительной активности водорода и окиси углерода по отношению к окислам железа. Те исследователи например, [3]), которые отмечали более высокую восстановительную

активность окиси углерода при температуре ниже 500° С или наблюдали начальную стадию восстановления Fe_2O_3 до Fe_3O_4, на которой окись углерода действительно выступает как более активный восстановитель, или же делали вывод об активности восстановителей на основании термодинамических расчетов.

В. И. Кармазин [3] изучал процесс с целью разработки методов магнитного обогащения руд, поэтому его интересовал начальный момент восстановления, т. е. стадия $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$. Другие исследователи [1, 2, 5, 6] изучали процесс с точки зрения выяснения вопросов механизма и кинетики и, как правило, процесс проводили достаточно глубоко, почти до полного восстановления окислов или руд.

Поскольку со стадией превращения Fe_2O_3 в Fe_3O_4 связано удаление всего лишь 11% от общего количества кислорода Fe_2O_3, и если в результате диффузионных торможений различные стадии восстановления во времени накладывались друг на друга, т. е. процесс протекал зонально [1, 2, 5, 6], и в связи с этим наблюдалась суммарная скорость, то очень легко можно просто не обнаружить высокую восстановительную активность CO в начальной стадии процесса.

ВЫВОДЫ

1. Проведено сравнение восстановительной активности водорода и окиси углерода по отношению к окислам железа при низкотемпературном восстановлении.

2. Установлено, что при температуре 298° С начальная скорость восстановления Fe_2O_3 окисью углерода в 15—20 раз больше начальной скорости восстановления этого окисла водородом.

3. Показано, что начальная скорость восстановления Fe_2O_3 водородом примерно равна скорости процесса восстановления Fe_3O_4 в послекаталитической области при восстановлении тем же восстановителем.

4. Установлено, что начальная скорость восстановления Fe_2O_3 окисью углерода в 15—20 раз больше скорости процесса восстановления Fe_3O_4 в послеавтокаталитической области при восстановлении тем же восстановителем.

5. При восстановлении Fe_3O_4 преимущества окиси углерода перед водородом резко понижаются, и после начального периода даже суммарная скорость восстановления окисью углерода несколько ниже скорости процесса восстановления водородом.

6. Показано, что резкое понижение скорости процесса восстановления Fe_3O_4 окисью углерода происходит в результате обрыва реакционных цепей. Обрыв цепей происходит благодаря связыванию активных атомов железа Fe^* атомами углерода с образованием карбидов железа.

Химико-технологический институт
им. Ф. Э. Дзержинского
Днепропетровск

Поступила
31. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Есин и П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. 1, Металлургиздат, 1950.
2. М. А. Павлов, Металлургия чугуна, ч. 2, Доменный процесс, Металлургиздат, 1948, стр. 50—181.
3. В. И. Кармазин, Домез, № 4, 47, 1934.
4. М. И. Коробова и Н. И. Коробов, Изв. АН СССР, ОТН, 4, 568, 1946.
5. С. Т. Ростовцев, Теоретические основы кинетики восстановления железных руд газами, Диссертация, Днепр. металлургический ин-т, 1946.
6. Г. И. Чуфаров и Е. П. Татиевская, Журн. физ. химии, 8, 933, 1936.
7. В. А. Ройтер, В. А. Юза и А. Н. Кузнецов, Журн. физ. химии, 25, 960, 1951.
8. И. З. Козлович, Процессы восстановления и окисления в доменных печах, Металлургиздат, 1951, стр. 1—96.
9. А. П. Кузнецов, Механизм и кинетика низкотемпературного восстановления окислов железа окисью углерода, водородом и их смесями, Диссертация, Днепр. хим.-техн. ин-т, 1952.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЦЕПИ БРОМНЫХ РАСТВОРОВ

Е. Я. Горенбейн и М. Л. Каплан

В предыдущих сообщениях одного из авторов [1] было показано, что уменьшение коррегированной молекулярной электропроводности с разведением, увеличение степени ассоциации электролита с ростом его концентрации и уменьшение произведения молекулярной электропроводности на вязкость ($\mu\eta$) с ростом температуры при условии постоянной концентрации электролита вызываются одними и теми же причинами. Взаимная связь этих явлений была истолкована на основании современного учения о структуре жидкого тела [2]. Общность всех этих явлений обуславливается молекулярным состоянием электролита в растворе.

Изменение молекулярного состояния электролита в растворе обуславливается не только его концентрацией, но и величиной диэлектрической постоянной растворителя. Для того чтобы получить одинаковое молекулярное состояние одного и того же электролита в растворителях с различными диэлектрическими постоянными для идеальных систем (идеальные в смысле отсутствия химического взаимодействия между компонентами), необходимо значительно увеличить концентрацию электролита в том растворителе, диэлектрическая постоянная которого больше.

Наблюдающийся параллелизм между увеличением молекулярной электропроводности и одновременным возрастанием степени ассоциации электролита с ростом его концентрации не может быть объяснен ни классической, ни новейшей теорией электролитической диссоциации.

Согласно воззрениям одного из авторов [2] «аномальный» ход кривой μ—φ вызывается тем, что структурные группы, обуславливающие степень упорядоченности раствора, обладают собственной внутренней проводимостью; с ростом концентрации степень упорядоченности электролита увеличивается, что и обуславливает возрастание молекулярной электропроводности. Увеличение же кажущегося молекулярного веса с ростом концентрации электролита объясняется тем, что образующиеся при этих условиях агрегаты ведут себя при криоскопических исследованиях как индивидуальные частицы, вследствие чего мы наблюдаем увеличение степени ассоциации электролита. Если эти воззрения правильны, то естественно ожидать, что это должно соответствующим образом сказываться и на э. д. с. концентрационных цепей в той области концентраций, при изменении которой соблюдается закон падения коррегированной молекулярной электропроводности с разбавлением.

Мы остановились на бромных растворах, во-первых, потому, что бром, элемент, наиболее простой растворитель, во-вторых, потому, что диэлектрическая постоянная брома довольно низкая, и именно в этом растворителе наблюдаются все «аномалии», установленные при исследовании электролитных растворов в растворителях с малой диэлектрической постоянной.

Концентрационные цепи бромных растворов отличаются от других неводных растворов еще и тем, что Pt-электрод, погруженный в более концентрированный раствор, приобретает отрицательный заряд.

Насколько нам известно, такое явление было впервые наблюдено в 1927 г. О. К. Кудра [3] при изучении концентрационной цепи, состоящей из различных концентраций бромбензамида в нитробензоле с избытком брома.

Аналогичные явления наблюдали В. А. Плотников и С. И. Якубсон [4] для концентрационных цепей бромных растворов ацетамида и PBr_5. Ту же картину наблюдали В. А. Плотников и В. И. Михайловская [5] для бромных растворов пиридина.

В цитированной выше работе О. К. Кудра пишет: «В связи с тем что измерения э. д. с. дали теоретически неясные результаты, мы считаем, что

тема эта должна стать предметом отдельного исследования». Однако прошло уже более 25 лет, и этот вопрос не получил своего объяснения.

При исследовании концентрационных цепей бромных растворов авторы [3—5] пользовались U-образным сосудом, разделенным краном. Естественно, можно было полагать, что при таких условиях возможен гидролиз, вследствие чего э. д. с. может изменить свое направление. Поэтому мы исключили эту опасность и исследовали концентрационные цепи бромных растворов пятибромистого и пятихлористого фосфора.

Исходные вещества и метод работы

Очищенный бром после высушивания и перегонки длительное время стоял над окисью бария. Последняя предварительно прокаливалась. Высушенный бром перегонялся над свежей порцией окиси бария в ампулы с оттянутыми шейками, которые по наполнении тотчас же запаивались. Для работы брался бром, перегонявшийся в одной точке.

Пятибромистый фосфор хранили в запаянных ампулах. Пятихлористый фосфор получали из треххлористого путем обработки его сухим хлором. Полученный таким образом сухой препарат хранили так же, как пятибромистый фосфор.

Растворы предварительно готовились в конусообразном сосуде с притертой пробкой и боковым тубусом. Последний закрывался стеклянной палочкой при помощи резиновой трубки. Растворы различной концентрации наливали в сосуд, изображенный на рис. 1.

Электродами служили платиновые проволочки, впаянные в нижнюю часть сосуда в оба колена. Для того чтобы уменьшить возможность перемешивания растворов в коленах сосуда, последние соединялись капилляром на соответствующем уровне, как это видно из приведенного рисунка.

Вследствие различного давления паров брома над растворами происходит передавливание раствора из одного колена в другое, поэтому, во избежание последнего, мы вместо притертых стеклянных пробок пользовались резиновыми, в которые были вмонтированы хлоркальциевые трубки, наполненные осушителем.

Для измерения э. д. с. наших концентрационных цепей мы пользовались потенциометром, приспособленным для измерения растворов с малой проводимостью. Для каждого измерения готовились свежие растворы.

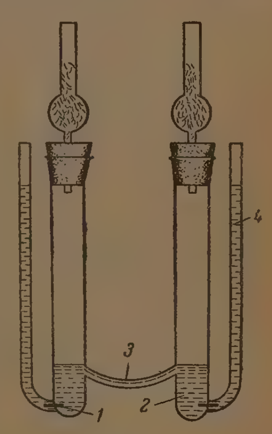


Рис. 1. *1* — электрод; *2* — раствор; *3* — капилляр; *4* — ртуть

Результаты измерений

Бром как растворитель вследствие его малой диэлектрической постоянной (3,18) был отнесен к так называемым «неионизирующим» растворителям. Типичные водные электролиты или не растворяются в броме, или образуют плохо проводящие ток растворы. В. А. Плотникову [6] удалось найти такие вещества, которые с бромом образуют хорошо проводящие растворы. Довольно часто по величине электропроводности эти растворы не уступают водным растворам типичных электролитов, несмотря на высокую вязкость бромных растворов. Сюда относятся системы CH_3CONH_2—Br_2, PBr_5 — Br_2, PCl_5 — Br_2 и др.

Для исследования влияния концентрации пятигалогенида фосфора на э. д. с. концентрационных цепей мы старались готовить растворы таким образом, чтобы одна концентрация оставалась постоянной, а другая — переменной.

Результаты измерений э. д. с для цепи $Pt \mid \underset{c_1}{PBr_5 + Br_2} \parallel \underset{c_2}{PBr_5 + Br_2} \mid Pt$ приведены в табл. 1.

Ни бром, ни PBr_5 в отдельности тока не проводят. Смесь этих веществ образует хорошо проводящую систему. Состав образующегося в растворе электролита неизвестен. Поэтому для расчета э. д. с. мы исходили из моле-

Таблица 1

c_1	30,99% PBr_5							
c_2	9,4 % PBr_5		13,6 % PBr_5		19,84 % PBr_5		24,97 % PBr_5	
t	$E_{эксп}$ в mV	$E_{рассч}$ в mV	$E_{эксп}$ в mV	$E_{рассч}$ в mV	$E_{эксп}$ в mV	$E_{рассч}$ в mV	$E_{эксп}$ в mV	$E_{рассч}$ в mV
20	—	—	18,0	24,0	13,5	13,4	7,0	6,6
25	—	—	17,5	24,4	12,5	13,6	6,5	6,7
30	18,0	35,2	17,0	24,8	12,0	13,8	6,0	6,8
35	17,5	35,8	16,5	25,2	11,5	14,1	6,0	6,9
40	17,0	36,4	16,0	25,6	11,5	14,3	6,0	7,1

кулярного соотношения PBr_5 к сумме граммолекул $PBr_5 + Br_2$, принимая за электролит $[PBr_4]Br$. Такой подход к теоретическому расчету может быть оправдан тем, что и для водных растворов, когда оба компонента в индивидуальном жидком состоянии практически не проводят тока, например хлороводород и вода, мы принимаем за электролит HCl, и результаты для слабых концентраций получаются довольно удовлетворительные.

Из приведенной табл. 1 мы видим, что числовые значения э. д. с. убывают с уменьшением разности концентраций, что согласуется с теорией. Однако сравнение числовых значений э. д. с., полученных экспериментально и рассчитанных теоретически, показывает, что они значительно расходятся между собой. Расхождение тем большее, чем больше разница между c_1 и c_2. Если для относительно слабой концентрации (c_2) рассчитанная э. д. с. в два раза больше экспериментально найденной, то с увеличением концентрации PBr_5 (c_2) это расхождение все время убывает, а при разнице концентраций $c_1 - c_2 = 5\%$ э. д. с., экспериментально найденная и теоретически рассчитанная, почти равны между собой в области более высокой концентрации.

Необходимо отметить, что при концентрации $c_2 < 10\%$ наблюдались случаи, когда э. д. с. цепи не обнаруживалась. При встряхивании или перемешивании раствора в этом полуэлементе э. д. с. появлялась. Это объясняется тем, что при этой концентрации имеет место расслаивание раствора, и проводящая часть раствора находится в нижнем слое.

При исследовании концентрационной цепи

$$\mathrm{Pt}\,|\,\underset{c_1}{PCl_5 + Br_2}\,||\,\underset{c_2}{PCl_5 + Br_2}\,|\,\mathrm{Pt}$$

было обнаружено, что более концентрированные растворы при комнатной температуре кристаллизуются. Поэтому измерение производилось, начиная от более высокой температуры с последующим охлаждением. Растворение PCl_5 в броме происходит довольно быстро и сопровождается заметным тепловым эффектом.

Растворы PBr_5 в броме можно считать более устойчивыми, это следует из того, что измеренная э. д. с. цепи

$$\mathrm{Pt}\,|\,\underset{c_1}{PBr_5 + Br_2}\,||\,\underset{c_2}{PBr_5 + Br_2}\,|\,\mathrm{Pt}$$

как при нагревании, так и при охлаждении довольно хорошо совпадает.

В табл. 2 приводим результаты измерений э. д. с. цепи

$$\mathrm{Pt}\,|\,\underset{c_1}{PCl_5 + Br_2}\,||\,\underset{c_2}{PCl_5 + Br_2}\,|\,\mathrm{Pt}$$

Таблица 2

c_1	20,21% PCl_5	19,7% PCl_5	20,0% PCl_5	19,74% PCl_5
c_2	9,18% PCl_5	11,31% PCl_5	14,92% PCl_5	16,93% PCl_5
t	$E_{эксп}$ в mV	$E_{эксп}$ в mV	$E_{эксп}$ в mV	$E_{эксп}$ в mV
20	44,0	38,0	20,0	—
25	39,0	32,5	21,5	14,0
30	36,5	31,0	20,5	14,0
35	35,0	30,0	20,0	13,0
40	34,0	28,8	19,0	12,5

Для этой цепи наблюдается та же закономерность, но при расчете э. д. с., исходя из тех же представлений, числовые значения много ниже экспериментально определенных. С ростом температуры э. д. с. уменьшается, причем для цепи с PCl_5 влияние температуры значительно сказывается в области более слабой концентрации.

Кроме указанных выше концентрационных цепей, мы еще измерили э. д. с. такой цепи:

$$Pt \,|\, \underset{c_1}{POCl_3 + Br_2} \,||\, \underset{c_2}{POCl_3 + Br_2} \,|\, Pt.$$

Оказалось, что и для этой цепи э. д. с. имеет направление, обратное тому, какое следовало бы ожидать для подобных цепей с электродами, обратимыми по отношению к катиону.

Физико-химические исследования системы CH_3CONH_2—Br_2—$C_6H_5NO_2$, проведенные Е. Я. Горенбейном и П. И. Смоленцевым, показали, что электролитом здесь является комплекс состава $CH_3CONH_2 \cdot Br_2$. Исходя из этого, мы по данным В. А. Плотникова и С. И. Якубсон [4] рассчитали э. д. с. цепи

$$Pt \,|\, \underset{c_1}{CH_3CONH_2 + Br_2} \,||\, \underset{c_2}{CH_3CONH_2 + Br_2} \,|\, Pt$$

для части концентраций при температуре 18° С. Результаты сведены в табл. 3.

Таблица 3

c_1	c_2			c_1	c_2		
% CH_3CONH_2	% CH_3CONH_2	$E_{эксп}$ в mV	$E_{рассч}$ в mV	% CH_3CONH_2	% CH_3CONH_2	$E_{эксп}$ в mV	$E_{рассч}$ в mV
15,42	1,06	15,9	70,5	14,13	6,78	19,0	20,47
19,63	1,06	18,3	78,4	18,65	6,78	26,0	28,79
24,15	1,04	26,7	85,5	22,38	6,78	32,0	34,54
—	—	—	—	24,71	6,78	35,0	37,78

Из этих данных мы видим, что числовые значения э. д. с., рассчитанные теоретически, значительно больше, чем экспериментально полученные для случаев больших разниц концентраций растворов ($c_1 - c_2$).

Приведенные числовые значения э. д. с. вследствие пренебрежения диффузионным потенциалом следует рассматривать как приближенные, однако они дают основания судить о влиянии концентрации электролита на э. д. с. концентрационных цепей в растворителях с малой диэлектрической постоянной.

Обсуждение результатов

Гениальный русский химик Д. И. Менделеев, критикуя теорию электролитической диссоциации, пишет: «Мне кажется, что наиболее полное толкование всех относящихся сюда явлений (отступлений) может получиться только при умножении исследований... с другими растворителями, чем вода» [7]. Именно исследование различных физико-химических свойств растворов в разнообразных средах должно привести нас к разгадке природы растворов и в особенности концентрированных растворов.

Наши исследования дали основание утверждать, что так называемая «аномальная» молекулярная электропроводность является вполне нормальным явлением, присущим высококонцентрированным электролитным растворам как в растворителях с большой, так и с малой диэлектрической постоянной.

Мы уже указывали, что молекулярное состояние растворов электролитов умеренной концентрации в растворителях с малой диэлектрической постоянной должно соответствовать молекулярному состоянию высококонцентрированных растворов в растворителях с большой диэлектрической постоянной [8].

Падение коррегированной молекулярной электропроводности с разведением сохраняется тем больше, чем меньше диэлектрическая постоянная растворителя (диэлектрика). Сравнивая данные по электропроводности, степени ассоциации [9] и величин э. д. с. концентрационной цепи растворов PBr_5 в броме, мы видим, что с ростом ассоциации электролита э. д. с. концентрационной цепи падает и что расхождение между числовыми значениями э. д. с., теоретически рассчитанных и экспериментально найденных, уменьшается, но вместе с этим растет молекулярная электропроводность. Это, как нам кажется, подтверждает ту точку зрения, что в растворе с ростом концентрации увеличивается степень упорядоченности электролита, возрастает количество структурных групп, которые, с одной стороны, обуславливают уменьшение э. д. с., а с другой увеличение молекулярной электропроводности раствора.

Итак, из изложенного мы видим, что увеличение ассоциации электролита с ростом его концентрации, значительное расхождение между числовыми значениями э. д. с. концентрационных цепей, теоретически рассчитанных и экспериментально определенных, и увеличение молекулярной электропроводности с ростом концентрации не могут быть объяснены, если исходить из классических представлений об электролитической диссоциации.

Противоречия между этими явлениями, с нашей точки зрения, кажущиеся и легко устраняются, если исходить из развиваемых нами воззрений на природу высококонцентрированных электролитных растворов, основанных на современном учении о строении жидкого тела.

Взаимная связь рассматриваемых явлений обуславливается молекулярным состоянием электролита в растворе и удовлетворительно истолковывается, исходя из допущения наличия внутренней проводимости структурных групп, обуславливающих степень упорядоченности раствора.

Теперь рассмотрим, почему электрод, погруженный в менее концентрированной раствор, приобретает положительный заряд.

Как уже указывалось, наиболее слабым местом в этих измерениях является пренебрежение диффузионным потенциалом. Однако это может только изменить абсолютные величины э. д. с., но не может изменить направление тока, так как величины э. д. с концентрационных цепей должны быть значительно больше диффузионных потенциалов этих же цепей, что следует из уравнений:

$$E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2} \text{ и } E_{\text{дифф}} = \frac{u-v}{u+v} \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

где множитель $\frac{u-v}{u+v}$ является дробью.

В. С. Галинкер и И. Л. Кацнельсон [10] указывают, что изменение направления тока в исследованной ими цепи

$$Ag \mid \underset{c_1}{AgBr + AlBr_3 + C_6H_6} \parallel \underset{c_2}{AgBr + AlBr_3 + C_6H_6} \mid Ag$$

связано со степенью стойкости образующегося в растворе комплекса. Эти авторы пишут: «В растворе с меньшим содержанием AgBr вследствие большого разбавления происходит бо́льший распад комплекса, а потому получается и большая концентрация Ag-ионов, обуславливающая положительный заряд электрода». С этим трудно согласиться, так как такое толкование находится в абсолютном противоречии с молекулярной электропроводностью исследованных ими растворов, на что указывают сами авторы. Действительно, если такое предположение считать правильным, то с разведением молекулярная электропроводность должна увеличиваться, а в действительности она падает.

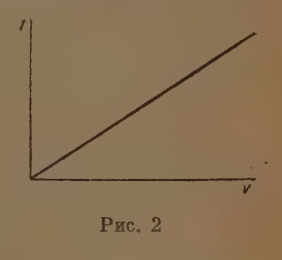


Рис. 2

Накопленный экспериментальный материал показывает, что в бромных растворах отсутствует потенциал разложения [11], т. е. линейная зависимость $I - V$ начинается от начала координат, как это видно из рис. 2.

Это явление, как нам кажется, вполне согласуется с электродными процессами изученных концентрационных цепей.

Рассматриваемые гальванические элементы отличаются от обычных и тем, что электроды не принимают участия в электрохимическом процессе. Платиновый электрод в бромном растворе адсорбирует на своей поверхности бром и, следовательно, становится бромным. При наличии в растворе ионов брома он должен быть обратимым к последним.

У электрода, погруженного в более концентрированный раствор, происходит следующий процесс: $2Br' - 2e = Br_2$, а у электрода, погруженного в менее концентрированный раствор, — $Br_2 + 2e = 2Br'$. Поэтому э. д. с. имеет обратное направление. Таким образом получается полное согласие с теорией.

Отсутствие потенциала разложения вызывается теми же электродными процессами, которые обусловливают изменение направления э. д. с. в концентрационных цепях бромных растворов. Так как оба электрода являются бромными, то при электролизе, с одной стороны, идет процесс перехода брома в ионное состояние, а с другой — переход из ионного в элементарный бром, вследствие чего и отсутствует потенциал разложения в бромных растворах.

Выводы

1. Исследованы концентрационные цепи

$$Pt \mid \underset{c_1}{PBr_5 + Br_2} \parallel \underset{c_2}{PBr_5 + Br_2} \mid Pt,$$

$$Pt \mid \underset{c_1}{PCl_5 + Br_2} \parallel \underset{c_2}{PCl_5 + Br_2} \mid Pt$$

при различных концентрациях и температурах.

2. Установлена связь между «аномальной» молекулярной электропроводностью, ассоциацией электролита с ростом его концентрации и э. д. с. концентрационных цепей этих растворов.

3. Дано толкование этой связи с точки зрения современного учения о структуре жидкого тела.

4. Показано, что отсутствие потенциалов разложения в бромных растворах и направление э. д. с. концентрационных цепей, соответствующие обратимости электрода по отношению к аниону, связаны с одинаковыми электродными процессами в этих растворах.

Киевский ветеринарный институт* Поступила 3. I. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Я. Горенбейн, Журн. физ. химии, 20, 547, 881, 1946; Журн. общ. химии, 18, 1427, 1948.
2. Е. Я. Горенбейн, Труды II всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Изд-во АН УССР, 1949, стр. 304.
3. О. К. Кудра и др., Зап. науково-дослідчоі кафедри хіміі, Киев, 1, 39, 1927, ЖРФ-ХО, 60, 783, 1928.
4. В. А. Плотников и С. И. Якубсон, Зап. Ин-та химии АН УССР, 3, 111, 1936.
5. В. А. Плотников и В. И. Михайловская, Зап. Ин-та химии АН УССР, 7, 85, 1940.
6. В. А. Плотников, Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1904, стр. 13; В. А. Плотников и С. И. Якубсон, Журн. общ. химии, 5, 1337, 1935; ЖРФ-ХО, 60, 1505, 1928; С. И. Якубсон, и М. А. Абрамова, Укр. хим. журн., 15, 136, 1949.
7. Д. И. Менделеев, Основы химии, изд. 13-е, 1949, стр. 538.
8. Е. Я. Горенбейн, Укр. хим. журн., 16, 107, 1950.
9. В. А. Плотников, Изв. КПИ, 1904, стр. 13; ЖРФ-ХО, 55, 84, 1924.
10. В. С. Галинкер и И. Л. Кацнельсон, Журн. общ. химии, 15, 711, 1945.
11. В. А. Плотников и др., Зап. Ин-та химии АН УССР, 5, 375, 1938; ЖРФ-ХО, 58, 56, 1926; 60, 1305, 1928; Zs. phys. Chem., 115, 303, 1925.

---

* Измерительная часть выполнена в ИОНХ АН УССР.

КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ НОРМАЛЬНЫХ СПИРТОВ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ В РАСТВОРАХ

В. А. Маринин

Исследования электрического [1] и динамического [2,3] двойного лучепреломления жирных кислот и растворов нормальных спиртов показали, что молекулы этих веществ ведут себя в жидкой фазе как прямые жесткие образования. На основе этих данных представляют интерес исследования зависимости коэффициента диффузии такого рода молекул от их длины, поскольку диффузия частицы связана с ее размерами и формой. С другой стороны, сведения о гидродинамическом сопротивлении при поступательном движении таких молекул могут оказаться также полезными при решении аналогичных задач в области высокомолекулярных соединений.

В настоящей работе были проведены измерения коэффициента диффузии нормальных спиртов: бутилового, октилового, децилового, додецилового, тетрадецилового, цетилового, октодецилового и церилового, и жирных кислот: масляной, капроновой, пеларгоновой, пальмитиновой и стеариновой. В качестве растворителя брался четыреххлористый углерод.

Коэффициент диффузии определялся поляризационно-оптическим методом, разработанным В. Н. Цветковым [4] и применявшимся в ряде его работ с сотрудниками [5, 6]. Установка, на которой проводились опыты, не отличалась от использованных ранее [4—6]. Измерения проводились при температуре 21,5° С. Ординаты экспериментальных кривых измерялись координатомером через 0,1 мм и, согласно В. Н. Цветкову [4], по методу площадей и максимальных ординат находилась величина K', которая связана с коэффициентом диффузии и временем, соотношением $1/K' = 4Dt$. Полученные результаты представлены графически на рис. 1 и 2, где изображена зависимость $1/K$ от времени. Как видно из рис. 1 и 2, экспериментальные точки ложатся на прямую в пределах ошибок наблюдения, что указывает на постоянство коэффициента диффузии в течение проводимого опыта. Вычисленные величины коэффициента диффузии собраны в табл. 1.

Как и следовало ожидать, в ряде нормальных спиртов, а также жирных кислот, с увеличением молекулярной цепи наблюдается уменьшение коэффициента диффузии. Если приведенные в табл. 1 результаты представить графически, откладывая по оси ординат значения обратной величины D, а по оси абсцисс число углеродных атомов в молекуле Z (рис. 3), то наблюдается линейная зависимость между $1/D$ и Z. Эта зависимость удовлетворяет соотношениям:

для нормальных спиртов

$$1/D = (56 + Z \cdot 4{,}5) \cdot 10^3, \quad (1)$$

для жирных кислот.

$$1/D = (81 + Z \cdot 4{,}5) \cdot 10^3, \quad (2)$$

где Z — число углеродных атомов.

Ход зависимости $1/D$ от Z как в ряде нормальных спиртов, так и жирных кислот одинаковый, только кривые смещены одна относительно другой на некоторую постоянную величину. Это смещение, повидимому, вызвано различием концевых групп, поскольку в остальном строение исследуемых гомологических рядов совершенно одинаково.

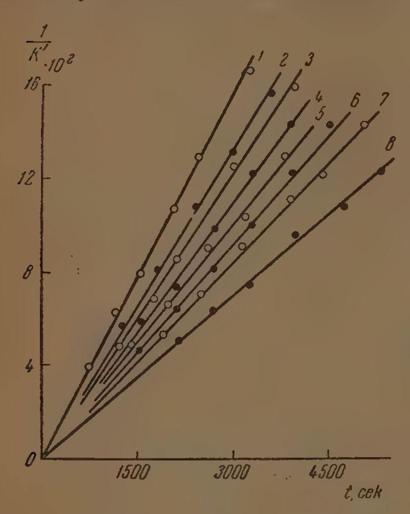


Рис. 1. Зависимость $1/K'$ от времени для нормальных спиртов: *1* — бутиловый, $c = 0{,}05\%$; *2* — октиловый, $c = 0{,}10\%$; *3* — дециловый, $c = 0{,}10\%$; *4* — додециловый, $c = 0{,}10\%$; *5* — тетрадециловый, $c = 0{,}20\%$; *6* — цетиловый, $c = 0{,}20\%$; *7* — октодециловый, $c = 0{,}20\%$; *8* — цериловый, $c = 0{,}20\%$

Рис. 2. Зависимость $1/K'$ от времени для жирных кислот: *1* — масляная, $c = 0{,}05\%$; *2* — капроновая, $c = 0{,}07\%$; *3* — пеларгоновая, $c = 0{,}10\%$, *4* — пальмитиновая, $c = 0{,}20\%$; *5* — стеариновая, $c = 0{,}20\%$

Как известно, для частиц любого размера коэффициент диффузии непосредственно связан с коэффициентом трения соотношением

$$D = \frac{kT}{w}, \qquad (3)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

В табл. 1 приведены значения коэффициента трения, вычисленные по формуле (3). Интересно сравнить полученные значения коэффициента трения (табл. 1) с вычисленными теоретически из модельных представлений. В наших опытах молекулы исследуемых веществ по своей форме ближе подходят к вытянутым эллипсоидам вращения или палочкам с осями $2c > 2a = 2b$.

Коэффициент трения теоретической палочки, движущейся по законам гидродинамики в среде с вязкостью η, согласно [7] равен

$$w_1 = w_2 = \frac{8\pi\eta c}{\ln\frac{c}{a} + 1{,}1931},$$
$$w_3 - \frac{4\pi\eta c}{\ln\frac{c}{a} + 0{,}1931}, \qquad (4)$$

где η — вязкость среды, $c > a = b$ — полуоси палочки, w_1 и w_2 — коэффициенты трения, соответствующие поступательному движению в на-

правлении перпендикулярном и w_3 — параллельном оси $2c$. Средняя величина коэффициента трения палочки при поступательном движении в среде с вязкостью η вычисляется по формуле

$$\frac{1}{w'} = \frac{1}{3}\left(\frac{2}{w_1} + \frac{1}{w_3}\right). \quad (5)$$

Размеры палочек были взяты по данным [8]. При этом принималось, что на одну группу CH_2 длина палочки меняется на $1{,}55 \cdot \cos 35° \cdot 10^{-8}$ см. Поперечное сечение бралось равным $18{,}5 \cdot 10^{-16}$ см^2. Вычисленные по формулам (4), (5) теоретические значения w' приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, теоретические значения коэффициента поступательного трения несколько больше экспериментальных. Этот результат находится в качественном согласии с данными [2, 3], в которых показано, что коэффициент вращательного трения тех же молекул значительно меньше его теоретического (модельного) значения.

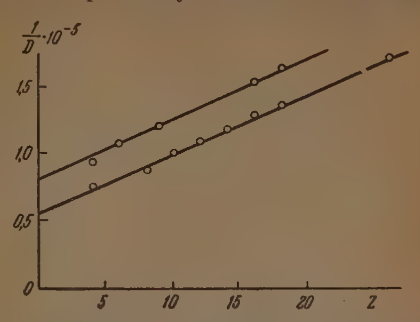


Рис. 3. Зависимость обратной величины коэффициента диффузии нормальных спиртов (нижняя кривая) и жирных кислот (верхняя кривая) в четыреххлористом углероде от длины цепи (Z — число углеродных атомов)

Однако существенным является то обстоятельство, что коэффициент трения в исследуемых нами гомологических рядах возрастает линейно с ростом длины молекулы и приращение коэффициента трения на одну

Таблица 1

Коэффициенты диффузии и трения нормальных спиртов и жирных кислот в растворах

Формула	Концентрация в весовых %	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^5 \frac{см^2}{сек.}$	Коэффициент трения: экспер. $w \cdot 10^9 \frac{дин.\ сек.}{см}$	Коэффициент трения: теор. $w' \cdot 10^9 \frac{дин.\ сек.}{см}$	$\frac{w'}{w}$
Нормальные спирты					
C_4H_9OH	0,05	1,31 ± 0,03	3,07	—	—
$C_8H_{17}OH$	0,10	1,12 ± 0,03	3,59	6,75	1,88
$C_{10}H_{21}OH$	0,10	1,00 ± 0,03	4,04	7,35	1,82
$C_{12}H_{25}OH$	0,10	0,91 ± 0,02	4,44	7,90	1,78
$C_{14}H_{29}OH$	0,20	0,85 ± 0,03	4,72	8,50	1,80
$C_{16}H_{33}OH$	0,20	0,77 ± 0,02	5,25	9,05	1,72
$C_{18}H_{37}OH$	0,20	0,73 ± 0,02	5,55	9,70	1,74
$C_{26}H_{53}OH$	0,20	0,58 ± 0,02	6,94	12,00	1,73
Жирные кислоты					
$C_4H_7O_2H$	0,05	1,07 ± 0,04	3,77	—	—
$C_8H_{11}O_2H$	0,07	0,93 ± 0,03	4,33	6,67	1,54
$C_9H_{17}O_2H$	0,13	0,82 ± 0,02	4,90	7,05	1,44
$C_{16}H_{31}O_2H$	0,20	0,65 ± 0,02	6,20	9,05	1,46
$C_{18}H_{35}O_2H$	0,20	0,60 ± 0,02	6,72	9,70	1,44

группу CH_2 достаточно хорошо согласуется с данными, вычисленными па модели. Следовательно, короткие цепные молекулы в растворе гидродинамически подобны вполне «омываемым нитям», что является естественным следствием их прямолинейной формы.

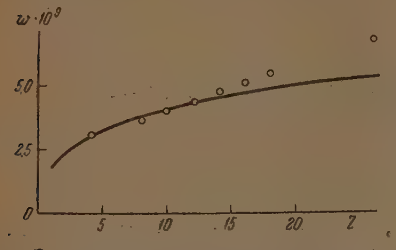


Рис. 4. Зависимость коэффициета трения нормальных спиртов от длины молекулы: полученная экспериментально (кружки) и вычисленная теоретически для шара равного объема (сплошная кривая)

Экспериментальные данные табл. 1 также позволяют оценить степень влияния фактора формы на величину коэффициента трения, а следовательно, и на величину коэффициента диффузии. На рис. 4 показана зависимость $w = f(Z)$, где кроме экспериментальных значений w, обозначенных крестиками, нанесена сплошная кривая, вычисленная по формуле Стокса для шара равного объема в масштабе, уменьшенном для w'' в 1,8 раза. Из рис. 4 видно, что экспериментальный ход зависимости $w = f(Z)$ для малых цепных молекул близко совпадает с теоретическим. Коэффициент асимметрии при значении $Z = 12$ (отношение осей 3:1) составляет всего 1,04. С удлинением молекулярной цепи коэффициент асимметрии заметно возрастает и при $Z = 26$ (отношение осей 7:1) он достигает 1,26. Следовательно, цепные молекулы с отношением осей, не превышающем 3:1, при поступательной диффузии в растворе имеют такой же коэффициент трения, как и шар равного объема.

Выражаю благодарность проф. В. Н. Цветкову за проявленный интерес к работе и ценные консультации.

Выводы

1. При помощи поляризационно-оптического метода измерены коэффициенты диффузии ряда нормальных спиртов и жирных кислот в растворах.

2. Установлено, что коэффициент трения в исследуемых нами гомологических рядах возрастает линейно с ростом длины молекулы.

3. Произведено сравнение коэффициента трения, полученного экспериментально, с данными, вычисленными для модели (теоретическая палочка).

4. Показано, что цепные молекулы с отношением осей, не превышающем 3:1, при поступательной диффузии в растворе имеют такой же коэффициент трения, как и шар равного объема.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 21. I. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков и В. А. Маринин, ДАН, 62, 67, 1948.
2. В. Н. Цветков и Э. В. Фрисман, ДАН, 68, 49, 1949.
3. Э. В. Фрисман и В. Н. Цветков, Журн. физ. химии, 25, 682, 1951.
4. В. Н. Цветков, ЖЭТФ, 21, 701, 1951.
5. В. Н. Цветков и С. П. Крозер, ДАН, 81, 383, 1951.
6. В. Н. Цветков, С. П. Крозер и Л. С. Терентьева, ДАН, 85, 313 1952.
7. R. Gans, Ann. Phys., 86, 628, 1928.
8. Г. Стюарт, Структура молекул, ОНТИ, Киев, 1937, стр. 66.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ХРОМАТЕРМОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Н. М. Туркельтауб, В. П. Шварцман, Т. В. Георгиевская, О. В. Золотарева и А. И. Карымова

Проблема разделения и анализа приобретает все большее значение, так как промышленность широко использует в качестве сырья сложные смеси. Наряду с проблемой анализа и разделения сложных смесей весьма существенной является проблема выделения веществ, присутствующих в рассеянном состоянии в очень малых концентрациях.

Среди методов разделения смесей особенно важное значение имеют адсорбционные методы, которые характеризуются простотой, отсутствием изменения веществ в процессе разделения и возможностью варьировать большое число переменных.

Наиболее важными среди адсорбционных методов являются различные варианты хроматографического метода, впервые предложенного выдающимся русским ученым М. С. Цветом в 1903 г. [1]. Метод М. С. Цвета характеризуется простотой количественного определения компонентов и высокой точностью разделения в случае двух-трех компонентов, достаточно отличающихся друг от друга по своим физико-химическим свойствам.

Классический вариант хроматографии М. С. Цвета позволяет в пределе разделять любые сложные смеси на их отдельные компоненты. Однако хорошее разделение получается лишь тогда, когда компоненты смеси имеют прямолинейную изотерму. Кроме того, для того чтобы разделять на одном адсорбенте большое число компонентов, необходимо, чтобы величина адсорбции всех компонентов была не слишком велика или мала. Так, например, нельзя разделять на угле или глинах смесь, включающую метан и бутан, так как бутан адсорбируется практически необратимо на угле, а метан не адсорбируется на глинах. Эти обстоятельства приводят к ряду серьезных трудностей при осуществлении разделения на одном адсорбенте веществ с различной адсорбируемостью. Как будет показано ниже, при движении компонентов вдоль слоя, в особенности при криволинейной изотерме, имеет место растягивание полос, вследствие чего получается нечеткое разделение.

Классический вариант не может широко применяться в промышленности, так как производительность разделения очень мала. Малая производительность объясняется необходимостью осуществлять условия, отвечающие бесконечной скорости адсорбции. В противном случае имеет место существенное размывание полос. Необходимость малых скоростей, как и методические особенности хроматографического опыта, приводят к малой производительности. Это объясняет, почему замечательный метод М. С. Цвета в его классическом варианте не получил широкого промышленного применения.

В 30—40-х годах был сделан ряд попыток усовершенствовать классический метод хроматографии с целью устранения указанных выше недостатков, в результате чего появились новые варианты хроматографии, как то: вытеснительная, распределительная хроматография и метод термической десорбции. Ни один из этих методов не смог устранить всех перечисленных недостатков, а ряд достоинств метода М. С. Цвета был утерян. Таким образом возникла задача создания нового хроматографического метода, устраняющего все указанные недостатки. Таким методом является хроматермография [2]. Этот метод открывает совершенно новые возможности для анализа, обогащения и промышленного разделения смесей, он был предложен и разработан А. А. Жуховицким и Н. М. Туркельтаубом. Соавтором работ в начальной фазе исследований был В. А. Соколов.

Элементы теории хроматермографии. Хроматермографический метод заключается в одновременном воздействии на адсорбированную разделяемую смесь потока растворителя и движущегося поля температур. Разделяемая смесь помещается в начале адсорбционной колонки (образование хроматермограммы). Вдоль колонки движется печь, внутри которой имеется температурный градиент. Одновременно

через колонку пропускается поток растворителя. При газовой хроматермографии проявителем служит воздух. Ток воздуха выполняет две функции: он расставляет компоненты по определенным местам температурного поля и обеспечивает движение каждого компонента со скоростью печи. Ток воздуха как бы «охраняет» движущиеся полосы, мешает им ускорять или замедлять движение. Роль печи состоит в создании переменного температурного поля вдоль колонки.

Метод не является простым сочетанием проявительной хроматографии и термической десорбции. Введение градиента температур при одновременном проявлении приводит к совершенно новым качествам. Как указывалось выше, при всех вариантах хроматографии происходит размывание полосы адсорбата. При хроматермографии, в отличие от всех остальных вариантов метода, происходит сжатие полосы вещества при движении вдоль слоя. Причина сжатия заключается в более быстром движении замыкающего края по сравнению с передним краем. Замыкающий край полосы находится при более высокой температуре, чем передний край, вследствие чего движется с большей скоростью и постепенно нагоняет передний край, что приводит к резкому суживанию полосы.

Как будет указано ниже, в случае прямолинейной изотермы суживание полосы должно быть беспредельным, и полоса должна превратиться в математическую линию; в случае криволинейной изотермы сжатие полосы стремится к некоторому асимптотическому распределению. Теория и опыт показывают, что при хроматермографии все вещества движутся с одинаковой скоростью, равной скорости движения печи, при определенных, характерных для каждого компонента температурах. Суживание полосы и движение компонентов в определенных интервалах температуры делают хроматермографию пригодной не только для количественного, но и для качественного анализа смесей.

Применение температурного поля в процессе хроматермографического разделения позволяет в очень широких пределах варьировать емкость адсорбента, благодаря чему на одном адсорбенте возможно разделение сложных смесей, состоящих из легко и трудно десорбируемых веществ.

Хроматермография, благодаря использованию высоких температур, дает принципиальную возможность значительного увеличения производительности метода М. С. Цвета. Задача теории хроматермографии заключается в описании динамики процесса, зависимости от параметров и в предсказании оптимальных условий для наилучшего разделения и увеличения концентраций компонентов.

Для простоты мы начнем с наиболее элементарного варианта теории. Будем рассматривать задачу о движении вдоль слоя одного вещества, имеющего прямолинейную изотерму адсорбции. Примем также, что скорость адсорбции бесконечно велика и вследствие этого в каждой точке слоя имеет место адсорбционное равновесие. Пусть коэффициент продольной диффузии равен нулю. Примем, кроме того, что температура слоя не имеет градиента по сечению.

Выше указывалось, что при движении полосы вдоль слоя при хроматермографическом проявлении имеет место ее непрерывное сжатие.

Рассмотрим два важных вопроса:

1) каков предел этого сжатия в рассматриваемом случае;

2) каковы законы движения сжатой полосы.

Ответ на эти вопросы дает следующее простое рассуждение. Выше указывалось, что скорость движения данной концентрации вдоль слоя при обычном хроматографическом проявлении описывается уравнением

$$v_c = \frac{[illegible]}{\left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T} \quad (1)$$

и для случая линейной изотермы

$$v_c = \frac{\alpha}{\Gamma}. \qquad (2)$$

В простейшем варианте теории будем исходить из этих уравнений, считая что в каждой точке слоя скорость определяется величиной Г, отвечающей данной температуре. Мы принимаем, таким образом, что наличие градиента температуры непосредственно не изменяет соотношения (1). Ясно, что при малых значениях этого градиента это должно иметь место. Позднее мы вернемся к рассмотрению этого допущения.

Пусть полоса сначала находится в области низких температур, отвечающих большим значением Г, и движется с малой скоростью. Если печь с градиентом температуры подвигается со скоростью, большей скорости движения полосы, то печь будет нагонять полосу. Однако при этом температура, а следовательно и скорость движения полосы будут увеличиваться. В конце концов скорость движения полосы должна стать равной скорости движения печи, после чего полоса будет находиться внутри определенного места печи и двигаться со скоростью последней. Если почему-либо полоса проскочит в область более высоких температур, то скорость движения полосы увеличится, и она начнет продвигаться внутрь печи на свое место.

Условия, определяющие эту характеристическую температуру слоя, можно найти из равенства скорости движения полосы v и скорости движения печи w:

$$v = w,$$

$$\frac{\alpha}{\Gamma} = w.$$

Так как $\Gamma = Ae^{Q/RT}$, где Q — теплота адсорбции, то

$$T = -\frac{Q}{R \ln A\eta},$$

где (3)

$$\eta + \frac{w}{\alpha}.$$

Мы видим, что независимо от характера температурного поля каждое вещество должно выбрать себе место соответственно значениям Q и A.

Из уравнения (3), передающего основные черты хроматермографии, вытекают два важных следствия. Прежде всего, соотношение (3) выполняется лишь при одной температуре. Отсюда ясно, что полоса в случае линейной изотермы должна сжаться в пределе до математической линии. Конечно невыполнение сделанных выше предположений (наличие продольной диффузии и конечность скорости адсорбции) помешает такому предельному сжатию.

Вторым выводом является то, что в случае смеси образуется хроматермограмма, напоминающая спектр и передвигающаяся с постоянной скоростью вдоль слоя. Положение каждого компонента в этой хроматермограмме фиксировано, и отсюда следует, что метод дает возможность осуществления не только количественного, но и качественного анализа смеси. Ниже будут приведены данные по экспериментальной проверке уравнения (3).

Рассмотрим случай разделения смеси членов гомологического ряда в случае постоянного градиента температур. В этом случае, соответственно правилу Траубе,

$$Q_i = Q_0 + H_i\Delta, \qquad (4)$$

где Q_0 и Δ — постоянные, а H_i — число атомов углерода в молекуле.

Из сказанного выше ясно, что в рассматриваемом случае расстояния между положением отдельных компонентов в хроматермограмме должны

быть постоянными. Интересно проследить закон движения полосы внутри печи к своему равновесному положению при какой-либо заданной температуре полосы.

Пусть x — абсцисса полосы (система координат постоянна). Тогда соответственно (1)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\alpha}{Ae^{Q/RT}}. \tag{5}$$

Примем для конкретности гиперболическое распределение температуры вдоль слоя:

$$T = \frac{\delta}{x - wt}. \tag{6}$$

Здесь δ — постоянная, определяющая крутизну падения температуры.

Уравнение (6) описывает передвигающееся со окоростью w температурное гиперболическое поле. Пусть

$$\frac{Q}{\delta R} = \gamma. \tag{7}$$

Тогда

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\alpha}{Ae^{\gamma x - \gamma wt}}.$$

Введем абсциссу слоя x' по отношению к подвижной системе координат (движущейся вместе с печью):

$$x' = x - wt.$$

Отсюда

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{\alpha}{A} e^{-\gamma x'} - w. \tag{8}$$

Решая уравнение (8), получим

$$x' = \frac{1}{\gamma} \ln \frac{\alpha}{wA} (1 - ke^{-w\gamma t}).$$

Здесь k — постоянная интегрирования, определяемая начальным положением полосы.

Мы видим, что при $t = \infty$ абсцисса стремится к определенной величине

$$x'_\infty = \frac{1}{\gamma} \ln \frac{\alpha}{wA}, \tag{9}$$

соответствующей уравнению (3). Отсюда

$$x' - x'_\infty = \frac{1}{\gamma} \ln (1 - ke^{-w\gamma t}).$$

Это уравнение описывает закон движения всей полосы внутри печи. Мы видим, что полоса движется с замедлением. При больших временах это движение описывается законом

$$x' - x'_\infty = -\frac{k}{\gamma} e^{-w\gamma t}. \tag{10}$$

Наиболее интересное его следствие — кинетика сжатия полосы. Проследим движение двух краев полосы.

Обозначим положение переднего края через x'_2 и заднего — через x'_1. Тогда, соответственно уравнению (10),

$$x'_1 - x_\infty = \frac{1}{\gamma} \ln (1 - k_1 e^{-\psi\gamma t}),$$

$$x'_2 x - x_\infty = \frac{1}{\gamma} \ln (1 - k_2 e^{-w\gamma t}).$$

Если время достаточно велико, $t > \frac{1}{w\gamma}$, то

$$\Delta x = x_2 - x_1 = \frac{1}{\gamma}(k_2 - k_1) e^{-\gamma w t} \qquad (11)$$

Здесь Δx — ширина полосы.

Если начальное положение x_1^0 незначительно отличается от равновесного x_1^∞, то нетрудно из уравнения (11) показать, что

$$\frac{k_2 - k_1}{\gamma} = \Delta x_0,$$

Δx_0 — ширина нанесенной полосы.

Таким образом

$$\Delta x = \Delta x_0 e^{-w\gamma t}. \qquad (12)$$

Не следует забывать, что уравнение (12), соответственно сделанным приближениям, правильно описывает лишь последние стадии сжатия полосы. Мы видим, что ширина полосы быстро (экспоненциально) стремится к нулю:

$$\text{при } t = \infty, \ \Delta x = 0$$

Сжатие полосы представляет большой интерес с точки зрения вышеупомянутого процесса увеличения концентрации.

Дадим в рамках развиваемой элементарной теории количественное описание коэффициента обогащения вещества при линейной изотерме адсорбции. Коэффициентом обогащения мы называем отношение максимальной концентрации на выходной кривой к начальной:

$$O = \frac{c_m}{c_0}. \qquad (13)$$

Простые соображения показывают, что коэффициент обогащения определяется произведением двух факторов. Действительно, пусть начальная полоса имела протяжение Δ_0. Тогда всего нанесено на адсорбент $a = \Delta_0 c_0 \Gamma_0$. Здесь Γ_0 — коэффициент адсорбции при начальной температуре. Пусть в результате хроматермографического проявления полоса сожмется до размера Δ; будем считать при этом, что концентрация на протяжении Δ постоянная и равна c. Это предположение отвечает сделанным выше приближениям, согласно которым скорость адсорбции бесконечно велика и продольная диффузия отсутствует. Будем считать также, что в конце опыта полоса уже достигает характеристической температуры и движется со скоростью w.

Легко найти время t, в течение которого полоса покинет адсорбент:

$$t = \frac{\Delta}{w}.$$

За это время пропускается

$$y = \alpha \frac{\Delta}{w} \frac{\text{см}^3}{\text{см}^2} \text{ растворителя.}$$

Отсюда

$$c = \frac{a}{y} = \frac{\Delta_0 c_0 \Gamma_0 w}{\alpha \Delta}, \quad O = \frac{c}{c_0} = \frac{\Delta_0}{\Delta} \Gamma_0 \eta, \qquad (14)$$

или

$$O = O_{\text{ш}} O_{\text{т}}, \qquad O_{\text{ш}} = \frac{\Delta_0}{\Delta}, \qquad O_{\text{т}} = \Gamma_0 \eta.$$

$O_ш$ характеризует «широтное» обогащение смеси, вызванное уменьшением ширины полосы. Этот эффект имел бы место даже в том случае, когда температура, при которой находится полоса, оставалась бы неизменной.

Однако изменение температуры, в свою очередь, приводит к обогащению, описываемому коэффициентом $O_I = \Gamma_0 \eta'$. Смысл этого соотношения будет ясен, если воспользоваться соотношением (14). Тогда

$$O_т = \frac{\Gamma_0}{\Gamma}.$$

Если даже полоса не сжимается, а, например, быстро переносится в область высоких температур, возникает обогащение, отвечающее уменьшению величины адсорбции. Естественно, что наибольшее значение $O_т$ определяется величиной Γ_0. В лучшем случае, при весьма высоких температурах, когда адсорбция практически отсутствует ($\Gamma = 1$), все вещество переходит в газовую фазу. Такой метод обогащения за счет предварительного «сгущения» в результате адсорбции и последующей десорбции при высоких температурах известен. Мы видим существенную ограниченность этого метода. Преимущества хроматермографического метода обогащения передаются коэффициентом $O_ш$, который может быть сколь угодно большим. Это преимущество имеет особенно важное значение при разделении сложных смесей.

Экспериментальная часть

Методика исследования заключалась в следующем: в специальные колонки различного диаметра и длины, заполненные различными сортами силикагеля, пропускалась смесь веществ, подлежащих разделению. При этом происходила адсорбция всех компонентов смеси на верхнем слое адсорбента. Проявление хроматограммы заключалось в одновременном воздействии на разделяемую смесь потока растворителя и движущегося температурного поля, создаваемого движущейся электрической печью. Изменение концентрации за слоем адсорбента определялось непрерывно при помощи газового интерферометра, термохимического газоанализатора и кондуктометрического прибора.

В качестве адсорбента применялись отечественные силикагели.

Температурное поле осуществлялось путем передвижения электропечи, внутри которой имелся градиент температуры. Градиент температуры получали при помощи переменной частоты витков обмотки электропечи. В конце слоя адсорбента находилась термопара, позволяющая непрерывно определять изменения температуры.

Выходные кривые построены следующим образом: на оси абсцисс отложено количество пропущенного воздуха в см³, а на оси ординат — концентрация углеводородов в объемных процентах или непосредственно показания прибора.

Необходимо было в первую очередь проверить правильность уравнения сжатия полосы

$$T = -\frac{Q}{R \ln A\eta}.$$

Для этой цели на двух силикагелях снимались выходные кривые этана, пропана, бутана и гексана. На адсорбент наносили всегда одно и то же количество углеводорода заданной концентрации и, варьируя α и w, проявляли хроматограмму. При снятии выходных кривых измерялась температура, отвечающая максимуму концентрации данного компонента на выходной кривой. Независимо от характеристики печи (имеется ли резкий или пологий градиент температуры), с увеличением η, $t_{макс}$ кривой возрастает, а ширина выходной кривой уменьшается.

Из данных выходных кривых рассчитывали значения $\frac{1}{t_{макс}}$ и $\ln \eta$, которые нанесены на график $\frac{1000}{T}$ против $-\ln \eta$ (рис. 1).

На рис. 1 представлены графики для этана, пропана и бутана на мелкопористом силикагеле. Из графиков видно, что все точки, соответственно уравнению (3), укладываются на прямую линию. Отметим, что нанесенные точки были получены на колонках разного диаметра с печами с различной температурной характеристикой. Угловой коэффициент прямой

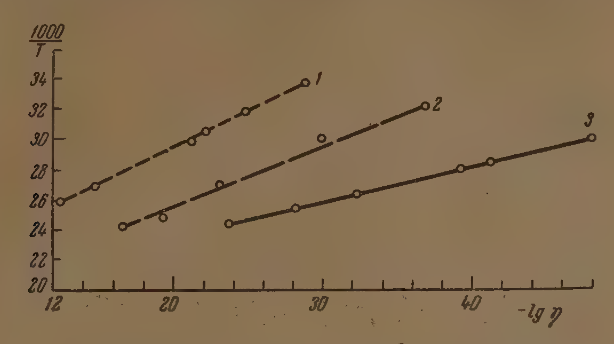


Рис. 1. Проверка уравнения $T = -\dfrac{Q}{R \ln \eta A}$. Мелкопористый силикагель: *1* — этан; *2* — пропан, *3* — бутан

дает возможность определить теплоту адсорбции данного вещества. Вычисленные этим способом теплоты адсорбции этана, пропана и бутана, равны соответственно: 4100, 6200 и 8300 кал/моль.

Таким простым способом в случае, если компоненты разделяемой смеси имеют прямолинейную изотерму, из хроматермографического опыта можно определить теплоту адсорбции вещества.

Для разделения сложных смесей применялись различные модели хроматермографа. На рис. 2 представлена схема одной из них. Она состоит из колонки с силакагелем *1*, цилиндрической электропечи *2*, внутри которой имеется градиент температуры, очистительной системы, состоящей из барботеров *3*, наполненных 40%-ным раствором едкого кали для поглощения двуокиси углерода, и колонки с хлористым кальцием *4* для поглощения паров воды, содержащихся в воздухе. Скорость пропускания воздуха измеряется реометром *5*. Измерения концентрации вещества, находящегося за слоем адсорбента, производились непрерывно при помощи газового интерферометра.

Ход анализа следующий: из газовой бюретки на колонку с силикагелем наносилось некоторое количество смеси веществ, подлежащих разделению. Проявление отдельных компонентов осуществлялось путем просасывания очищенного воздуха с определенной скоростью через колонку при одновременном зональном обогреве силикагеля путем передвигания печи с определенной скоростью вдоль слоя адсорбента при помощи часового механизма. Выходящий из колонки газовый поток направлялся в непрерывно действующий регистрирующий прибор, который определял изменение концентрации во времени.

Рис. 2. Схема хроматермографа. *1* — трубка с адсорбентом; *2* — подвижная печь; *3* — барботеры с раствором KOH; *4* — сушитель с $CaCl_2$; *5* — реометр

На рис. 3 представлена выходная кривая разделения семикомпонентной смеси метан — этан — этилен — пропан — пропилен — бутан — изобутилен. Следует указать, что разделение предельных и непредельных

углеводородов на хроматермографе происходит всегда количественно. Таким образом хроматермография позволяет анализировать сложные смеси с большой точностью. В настоящее время, однако, точность анализа определяется в основном точностью работы регистрирующего прибора. Применяемые в наших опытах газовый интерферометр с метровой камерой и термохимический газоанализатор позволяют осуще-

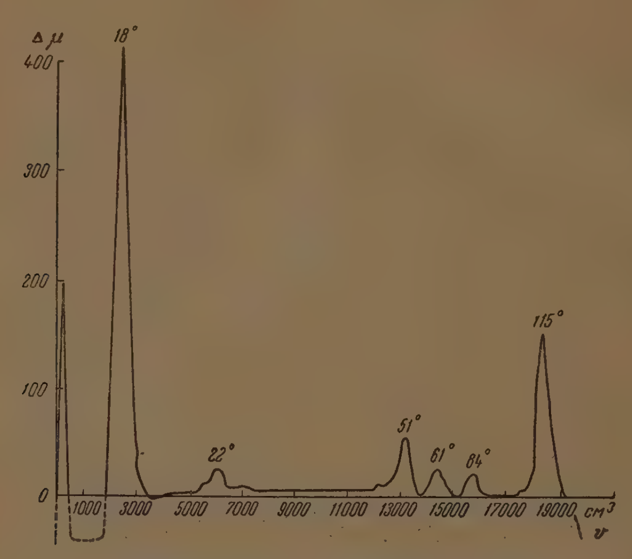


Рис. 3. Хроматермограмма газовой смеси. Состав газа в процентах: метан 1,02; этан 1,92; этилен 0,10; пропан 0,16; пропилен 0,05; бутан 0,04; изобутилен 0,24 — определено на хроматермографе. Водород 10,94; азот 67,57; кислород 16,75; углекислота 1,21 — определено на приборе ВТИ

ствлять анализ с точностью. Улучшение регистрации прибора должно позволить существенно увеличить точность. Время полного анализа семикомпонентной смеси — около 2 часов.

Широкому внедрению хроматермографа в практику производственных робот мешало отсутствие соответствующего непрерывно действующего фиксирующего прибора. Газовый интерферометр является очень дорогостоящим прибором термохимические газоанализаторы (основанные на тепловом эффекте сгорания) представляют собой довольно сложные приборы, точность работы которых зависит от ряда факторов. То же самое относится к анализаторам, основанным на теплопроводности. Вследствие этого за последнее время был проведен ряд опытов по замене непрерывно действующих приборов измерением объемов отдельных фракций. Измерение объемов отдельных фракций при помощи бюретки, заполненной едкой щелочью, было впервые применено при работе хроматермографическим методом. Д. А Вяхиревым в 1952 г. [3]. В литературе имеются указания на применение подобного метода измерения объема [4].

На рис. 4 представлена схема видоизмененного хроматермографа, применяемого в нашей лаборатории. В отличие от первоначальной модели, в этой модели электропечь с градиентом температуры полностью охватывает колонку с силикагелем, не давая последнему охлаждаться, благодаря чему обеспечивается практическое отсутствие адсорбции CO_2 силикагелем в ходе анализа.

Анализ на этом хроматермографе осуществлялся следующим образом: через трехходовой кран и реометр *1* с определенной скоростью пропускалась двуокись углерода, поступавшая сначала в колонку *3*, а затем в бюретку *5*. Бюретка *5*, наполненная едкой щелочью, обеспечивала полноту поглощения двуокиси углерода, и объем жидкости в бюретке не изменялся. После насыщения системы двуокисью углерода на колонку с адсорбентом наносили 100 см³ анализируемого газа. Вслед за этим пропускали CO_2 со скоростью $\alpha = 16{,}6$ см/мин. Двуокись углерода поглощалась щелочью, а выделяющиеся отдельные углеводороды непрерывно замерялись в бюретке. Испаряющаяся твердая углекислота отличается высокой степенью чистоты (99,98% CO_2).

При помощи этого хроматермографа были сняты выходные кривые смеси метан — этан — пропан — бутан различного состава. Как видно из рис. 5, получается четкое отделение углеводородов друг от друга. Точность анализа — порядка 0,5% и лимитируется точностью замера в бюретке.

Таким образом, видоизмененный хроматермограф с измерительной бюреткой обладает высокой разделительной способностью, большой производительностью, требует малого количества газа для анализа и характеризуется чрезвычайной простотой.

Рис. 4. Схема видоизмененного хроматермографа

Как явствует из изложенной выше теории, при движении полосы адсорбата вдоль колонки при хроматермографическом опыте происходит суживание полосы. Это обстоятельство имеет большое значение не только с точки зрения анализа, но также и для увеличения концентрации при

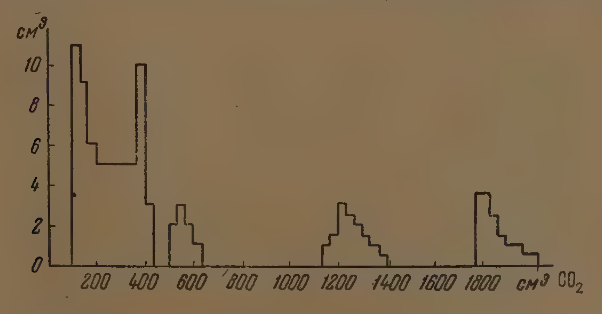


Рис. 5. Хроматермограмма газовой смеси. Взято 100 см³. Найдено: метан 65, этан 8, пропан 13, бутан 14 см³. Всего 100 см³

выделении ценных примесей, присутствующих в весьма малых количествах. В природном газе содержится целый ряд изосоединений, присутствующих в очень малых количествах, но весьма ценных для нефтеперерабатывающей промышленности. Обычными методами их редко удается обнаруживать и выделять. Хроматермография дает возможность обнаруживать наличие их и выделять их в чистом виде.

Следует указать, что фиксация углеводородов за слоем адсорбента проводилась на непрерывно действующем термохимическом газоанализаторе с большим объемом рабочей камеры. Но даже при применении недостаточно точного газоанализатора концентрации тяжелых углеводородов можно увеличивать в сотни раз. При наличии соответствующих регистрирующих приборов коэффициент обогащения можно будет еще увеличить.

В заключение авторы выражают благодарность проф. А. А. Жуховицкому за ряд ценных указаний.

Выводы

1. Проведенные экспериментальные исследования полностью подтвердили справедливость основных положений теорий хроматермографии.

2. Хроматермография дает возможность быстро определить теплоты адсорбции вещества. При помощи этого метода были определены теплоты адсорбции этана, пропана и бутана. Полученные величины находятся в хорошем согласии с литературными данными.

3. На основе разработанного метода сконструирован прибор — хроматермограф, позволяющий быстро и с высокой степенью чистоты разделять и анализировать семикомпонентные смеси углеводородов.

Институт геофизических и геохимических
методов разведки
Москва

Поступила
28. I. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Цвет, Труды Варшавского об-ва естествоиспытателей, отд. биологии, **14**, 20, 1903.
2. А. А. Жуховицкий, О. В. Золотарева, В. А. Соколов, Н. М. Туркельтауб, ДАН, **77**, 435, 1951.
3. Д. А. Вяхирев, А. И. Брук и С. А. Гуглина, ДАН, **90**, 577, 1953.
4. П. Шуфтан, Газовый анализ в технике, Гос. науч.-техн. изд-во Украины Харьков, 1933.

ИССЛЕДОВАНИЯ РАВНОВЕСИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПИКРИНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕЖДУ ВОДОЙ И НИТРОБЕНЗОЛОМ. I

С. В. Горбачев и Е. Я. Миндович

Вопрос распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями до сих пор находится в центре внимания ряда исследователей, как экспериментаторов, так и физико-химиков-теоретиков. Создание общей теории распределения дало бы не только возможность решения ряда научных проблем, но и ответило бы на ряд вопросов выдвигаемых промышленностью. С другой стороны, создание такой теории очень затруднено, ввиду отсутствия общей теории растворов.

В настоящей работе мы исследовали распределение пикриновой кислоты между водой и нитробензолом. Пикриновая кислота принадлежит к разряду самых сильных органических кислот, ее константа диссоциации в воде равна 0,164. Растворимости пикриновой кислоты в отдельных компонентах изобранной нами системы жидкостей очень сильно отличаются друг от друга. Итак, если растворимость в воде 0,0535 моля в 1 л воды, то растворимость в нитробензоле 2,055 моля в 1 л нитробензола, т. е. в 38 раз больше.

Система жидкостей вода — нитробензол представляет большой интерес. Обе жидкости характеризуются высокими диэлектрическими постоянными (для воды имеем величину 79,45, а для нитробензола 34,89). Если подсчитать разницу между диэлектрическими постоянными этих жидкостей, то получим величину 44, 56. В то же время растворимость обеих жидкостей друг в друге небольшая. При 20 °С растворимость нитробензола в воде 0,19 вес. %, а воды в нитробензоле 0,24 вес. %.

Таким образом, нитробензол представляет собой органическую жидкость, которая при сохранении практической нерастворимости в воде обладает самой близкой диэлектрической постоянной по отношению к воде. Если сравнить дипольные моменты, то для воды имеем 1,84 единицы Дебая, а для нитробензола 3,95. Как известно, диэлектрические постоянные и дипольные моменты характеризуют величину электрического силового поля внутри диэлектрика. Можно ожидать, что распределяемое вещество—такой сильный электролит, как пикриновая кислота—будет диссоциировать не только в водной, но и в нитробензольной среде. Таким образом распределение в исследуемом случае будет иметь очень сложный характер ввиду того, что в обеих фазах могут находиться не только нейтральные молекулы пикриновой кислоты, но и отдельные ионы. Техническую сторону эксперимента облегчает большая разница удельных весов жидкостей.

Нашей задачей являлось изучение зависимости распределения пикриновой кислоты между водой и нитробензолом от суммарной, исходной концентрации той же кислоты при постоянной температуре.

Для проведения опытов нами был сконструирован стеклянный сосудик, который обеспечивает хорошее термостатирование, перемешивание жидкостей всегда в одинаковых условиях и представляет удобную форму для проведения всех операций расслоения, взятия проб и т. д.

Сосудик, показанный на рисунке, представляет воронку длиной в 300 мм, диаметром в 35 мм, помещенную в водяную рубашку, питаемую водой из ультратермостата Гепплера. Полный объем воронки равен 300 мл, но для обеспечения правильного перемешивания жидкостей в воронку вводилось только 100 мл жидкости. Таким образом

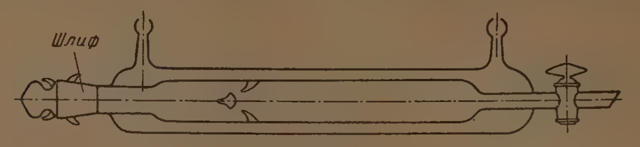


Схема сосуда

отношение полного объема к занятому жидкостями равно 3 : 1. Для улучшения перемешивания в верхней части воронки в ее стенках находятся углубления, которые способствуют расчленению струй жидкостей. Опыты выполнялись следующим образом. Воронку всегда наполняли 50 мл нитробензола и 50 мл водной фазы, которая представляла растворы пикриновой кислоты с разной концентрацией. После наполнения воронка подвергалась встряхиванию на горизонтальной электрической трясучке в течение 2 час. Потом сосудик закрепляли в вертикальном положении и выжидали полного расслоения фаз. После исчезновения помутнения в обеих фазах каждую из них спускали открытием краника в отдельные колбы и титрованием определяли концентрацию пикриновой кислоты в водной и нитробензольной фазе. Титрование проводилось 0,01 N раствором гидроокиси бария в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора.

Особое внимание мы обратили на чистоту употребляемых веществ. Способ очистки нитробензола был уже раньше нами описан [1]. На результатах опытов очень сильно могут сказаться растворенные в водной фазе газы, прежде всего двуокись углерода. Вследствие малой растворимости пикриновой кислоты, в воде, в водной фазе концентрация последней столь незначительна, что присутствие растворенной двуокиси могло бы дать, по нашим расчетам, ошибку до 20%.

Поэтому применяемая нами вода подвергалась очень тщательной очистке. Сначала обычную дестиллированную воду перегоняли на установке из химически стойкого стекла в присутствии перманганата калия, потом повторяли перегонку с добавкой гидроокиси бария. В целях устранения остатков растворенных газов полученную таким образом воду кипятили в течение получаса при пониженном давлении. Этот способ является единственным в том случае, когда наличие в воде углекислого газа может значительно исказить результаты. Другие способы (как, например, предлагаемая Нернстом [2] предварительная нейтрализация применяемой в опытах воды гидроокисью бария), связанные с введением нового вещества в данную систему жидкостей, могут вызвать сдвиг равновесия распределения.

Прежде чем приступить к основным опытам, нужно было найти время встряхивания, необходимое для достижения равновесия распределения. Опытным путем мы нашли, что равновесие устанавливается после часа встряхивания. Для того чтобы получить полную уверенность, мы приняли для времени встряхивания 2 часа. Для получения соответствующих экспериментальных данных мы встряхивали водные растворы пикриновой кислоты разных концентраций с нитробензолом и определяли конечные равновесные концентрации этой кислоты в одной и другой фазах. Сумма этих двух конечных концентраций равняется начальной исходной концентрации пикриновой кислоты. Неизбежные, ввиду ошибок титрования и пипетирования, отклонения не превышают 2% исходной концентрации. Исходная концентрация изменялась в широком диапазоне от 0,04875 до 0,00609 мл/л, т. е. около 8 раз. При математической обработке данных нами была использована в первую очередь известная формула Бертело — Юнгфлейша:

$$K = \frac{c_в}{c_н}, \qquad (1)$$

где K — величина постоянная, не зависящая от исходной концентрации вещества, так называемый коэффициент распределения; $c_н$ — концентра-

ция вещества в неводной фазе после достижения равновесия распределения; $c_в$ — концентрация вещества в водной фазе после достижения равновесия распределения.

Величина K должна быть постоянной, но при обработке наших опытных данных мы обнаружили, что она сильно меняется с исходной концентрацией пикриновой кислоты. Поэтому для выражения этой величины вводим термин «кажущийся коэффициент распределения» и обозначаем его буковой со штрихом K'.

Результаты опытов представлены в табл. 1, где c— исходная концентрация пикриновой кислоты в моль/л; $c_н$ — равновесная концентрация пикриновой кислоты в фазе нитробензола в моль/л; $c_в$ — равновесная концентрация пикриновой кислоты в фазе воды в моль/л; $K' = \frac{c_в}{c_н}$ — кажущийся коэффициент распределения пикриновой кислоты между водой и нитробензолом.

Таблица 1

$c \cdot 10^2$	$c_в \cdot 10^2$	$c_н \cdot 10^2$	$K' = \frac{c_в}{c_н}$	$\frac{1}{K'} = \frac{c_н}{c_в}$	$K = \frac{(c_в)^n}{c_н}$, $n = 2{,}52$
4,875	0,752	4,122	0,182	5,48	$1{,}081 \cdot 10^{-4}$
3,656	0,656	3,000	0,219	4,57	$1{,}054 \cdot 10^{-4}$
2,437	0,548	1,889	0,290	3,45	$1{,}049 \cdot 10^{-4}$
1,219	0,397	0,882	0,483	2,07	$1{,}089 \cdot 10^{-4}$
0,609	0,298	0,311	0,960	1,032	$1{,}393 \cdot 10^{-4}$

Все измерения проводились при температуре 20° С. В предпоследнем столбце табл. 1 представлены обратные величины кажущегося коэффициента распределения.

Из анализа приведенных опытных данных сразу можно сделать следующие выводы. Сильный ход кажущегося коэффициента распределения пикриновой кислоты с ее исходной концентрацией показывает на непригодность формулы Бертело — Юнгфлейша для описания в этом случае явления распределения. Простой расчет показывает, что при изменении исходной концентрации в 8 раз кажущийся коэффициент изменяется приблизительно в 5 раз. Зависимость кажущегося коэффициента от исходной концентрации имеет гиперболический характер.

По мере роста исходной концентрации равновесная концентрация водной фазы изменяется незначительно, а главное изменение происходит в фазе нитробензола. Итак, при росте исходной концентрации в 8 раз равновесная концентрация водной фазы возрастет в 2,5 раза, в то время как концентрация фазы нитробензола — в 13 раз. По мере уменьшения исходной концентрации пикриновая кислота все больше и больше переходит из фазы нитробензола в водную фазу.

Известно, что иногда удается выяснить явления распределения вещества между двумя жидкостями, исходя из его растворимости в этих же жидкостях. Но это возможно только в случае, когда вещество трудно растворимо в этих жидкостях. В существенности этой оговорки легко убедиться на примере распределения пикриновой кислоты в данной системе жидкостей. Если бы величина коэффициента распределения равнялась отношению растворимостей вещества, то, учитывая приведенные раньше данные для растворимости пикриновой кислоты, получаем для K величину

0,0261. Сравнение с опытными данными показывает, что K имеет во много раз большую величину.

Обработка опытных данных распределения сводится к вычислению на основе соответствующей математической формулы некоторой константы, характерной для самого явления распределения вещества в данной системе жидкостей и не зависящей от таких параметров, как концентрация.

В основу наших расчетов мы положили известную формулу Н. А. Шилова [3].

$$K = \frac{(c_в)^n}{c_н}. \tag{2}$$

Последняя формула имеет чисто эмпирический характер. С другой стороны, она является достаточно общей для того, чтобы описывать явление распределения любых веществ ввиду того, что показатель степени n может быть как целым числом, так и дробью. В этой формуле как величина K (коэффициент распределения), так и n (показатель степени) являются постоянными; эти постоянные можно легко найти, если имеются экспериментальные данные для опытов с применением разных исходных концентраций. Если формулу (2) представить в логарифмическом виде, то получаем уравнение линейного типа:

$$\lg K = n \lg c_в - \lg c_н \tag{3}$$

или

$$\lg c_н = n \lg c_в - \lg K. \tag{4}$$

Откладывая на осях координат логарифмы равновесных концентраций в обеих фазах, получаем величину n из наклона прямой, соединяющей отдельные опытные точки.

Этим путем мы получили для n величину 2,52. Если теперь подставить эту величину в уравнение (2), можно вычислить коэффициент распределения K для каждой пары равновесных концентраций. Результат этих расчетов представлен в последнем столбце табл. 1.

Из анализа полученных данных видно, что величина K, рассчитанная по формуле (2) при n, равном 2,52, является величиной постоянной и не зависящей от исходной концентрации. В среднем эта постоянная равна $1{,}068 \cdot 10^{-4}$, если отбросить последнюю величину из столбца, которая сильно отличается от остальных. Максимальное отклонение от этой средней величины равно 1,7%.

Таким образом, полученная нами величина является истинным коэффициентом распределения пикриновой кислоты между водой и нитробензолом, так как она не зависит от исходной концентрации этой же кислоты.

Выводы

1. Исследовалась зависимость распределения пикриновой кислоты между водой и нитробензолом от ее исходной концентрации.

2. Предлагается сосудик, обеспечивающий проведение опытов всегда в одинаковых условиях.

3. Введено понятие кажущегося коэффициента распределения для обозначения отношения концентраций пикриновой кислоты в водной и нитробензольных фазах в состоянии равновесия распределения. Было показано, что эта величина не является постоянной и сильно зависит от исходной концентрации. Обнаружено, что эта зависимость имеет гиперболический характер.

4. Показана возможность описания зависимости распределения от исходной концентрации при использовании известной формулы Н. А. Шилова.

5. На основе экспериментальных данных была рассчитана величина показателя степени $n = 2{,}52$, и показано, что при применении этой величины коэффициент распределения K пикриновой кислоты между водой и нитробензолом равняется в среднем $1{,}068 \cdot 10^{-4}$.

Показано, что полученный коэффициент распределения является величиной постоянной, не зависящей от исходной концентрации.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
29. I. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев, Е. Я. Миндович, Журн. физ. химии, **27**, 1391, 1953.
2. W. Nernst, Zs. f. phys. Chem., **13**, 531, 1894.
3. Н. А. Шилов, Вестн. Ломонос. физ.-хим. об-ва, 1, 11, 1920.

ИССЛЕДОВАНИЯ РАВНОВЕСИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПИКРИНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕЖДУ ВОДОЙ И НИТРОБЕНЗОЛОМ. II

С. В. Горбачев и Е. Я. Миндович

Вопрос о температурной зависимости распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями имеет большой интерес как с научной точки зрения, так и ввиду его значения для решения ряда практических задач.

Однако нужно отметить, что если зависимость равновесия распределения от концентрации распределяемого вещества была достаточно детально обследована и был накоплен большой экспериментальный материал, то вопрос о температурной зависимости не нашел даже приблизительного выяснения и остается до сих пор открытым. Ввиду отсутствия определенной базы экспериментальных данных все попытки отыскания теоретических формул не дают положительных результатов.

В настоящей работе исследовалась зависимость равновесия распределения пикриновой кислоты между двумя жидкостями, а именно водою и нитробензолом.

В предыдущей работе [1], посвященной исследованию зависимости явления распределения от исходной концентрации, был детально описан применяемый нами сосуд, способ выполнения опытов и очистки жидкостей. В указанной работе все опыты проводились при 20°C. Теперь мы провели опыты при 40, 60 и 80°C. При более высокой температуре расслоение жидкостей после встряхивания идет медленнее, чем при 20°C, тем не менее оно наступает в течение не больше часа. Титрование отдельных фаз производилось при помощи 0,01 *N* раствора гидроокиси бария в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора.

На основании полученных нами опытных данных рассчитаны кажущиеся коэффициенты распределения K' и истинные коэффициенты распределения K. Как уже раньше [1] указывалось, первый коэффициент получается при применении формулы Бертело — Юнгфлейше, а второй при использовании уравнения Шилова:

$$K = \frac{(c_{\text{в}})^n}{c_{\text{н}}}, \qquad (1)$$

где K — истинный коэффициент распределения; $c_{\text{в}}$ — равновесная концентрация в водной фазе; $c_{\text{н}}$ — равновесная концентрация в нитробензольной фазе; n — показатель степени.

Решение последнего уравнения требует расчета второй константы этого уравнения, показателя степени n. Эту величину мы нашли графическим путем из логарифмированной формулы уравнения (1). С применением этой константы, которая для разных диапазонов температуры имеет разные величины, мы рассчитали коэффициент распределения пикриновой кислоты для каждой из этих температур. Полученные экспериментальные и расчетные данные сопоставлены в табл. 1.

Таблица 1

t, °C	$c \cdot 10^2$	$c_в \cdot 10^2$	$c_н \cdot 10^2$	$K' = \frac{c_в}{c_н}$	$K = \frac{(c_в)^n}{c_н}$
20°					$n = 2,52$
	4,875	0,752	4,122	0,1825	$1,081 \cdot 10^{-4}$
	4,656	0,656	3,000	0,219	$1,054 \cdot 10^{-4}$
	2,437	0,548	1,889	0,290	$1,049 \cdot 10^{-4}$
	1,219	0,397	0,882	0,483	$1,089 \cdot 10^{-4}$
	0,609	0,298	0,311	0,960	$1,393 \cdot 10^{-4}$
40°					$n = 2,42$
	4,875	0,959	3,916	0,245	$3,325 \cdot 10^{-4}$
	3,656	0,855	2,807	0,306	$3,510 \cdot 10^{-4}$
	3,048	0,787	2,260	0,347	$3,570 \cdot 10^{-4}$
	2,437	0,714	1,723	0,414	$3,750 \cdot 10^{-4}$
	1,219	0,503	0,715	0,706	$3,850 \cdot 10^{-4}$
	0,609	0,325	0,284	1,143	$3,360 \cdot 10^{-4}$
60°					$n = 2,20$
	4,875	1,088	3,787	0,2873	$1,180 \cdot 10^{-3}$
	3,656	0,912	2,744	0,332	$1,060 \cdot 10^{-3}$
	2,437	0,741	1,696	0,437	$1,432 \cdot 10^{-3}$
	1,219	0,530	0,689	0,770	$1,259 \cdot 10^{-3}$
	0,609	0,331	0,278	1,190	$1,286 \cdot 10^{-3}$
80°					$n = 2,09$
	4,875	1,185	8,690	0,322	$2,560 \cdot 10^{-3}$
	3,656	1,027	2,629	0,392	$2,640 \cdot 10^{-3}$
	2,437	0,878	1,559	0,566	$3,240 \cdot 10^{-3}$
	1,219	0,593	0,625	0,950	$3,650 \cdot 10^{-3}$
	0,609	0,339	0,255	1,255	$2,550 \cdot 10^{-3}$

Примечание. t — температура опытов в °С; c — исходная концентрация пикриновой кислоты; $c_в$ — ее равновесная концентрация в водной фазе; $c_н$ — то же в фазе нитробензола; $K' = \frac{c_в}{c_н}$ — кажущийся коэффициент распределения; $K = \frac{(c_в)^n}{c_н}$ — истинный коэффициент распределения; n — показатель степени, величина постоянная.

На основе данных, приведенных в таблице, можно сделать следующие выводы:

1) По мере роста температуры кажущийся коэффициент распределения при равных исходных концентрациях растет, что означает переход пикриновой кислоты из нитробензольной в водную фазу, причем, начиная с 40° для самых разбавленных растворов, он всегда больше единицы.

2) На рис. 1 видно, что изотермы распределения [2] имеют гиперболический характер.

3) Если учесть предложение Н. А. Шилова [3] и отложить на осях исходные и равновесные концентрации в обеих фазах, тогда обнаруживается, что в области высоких исходных концентраций зависимость имеет прямолинейный характер, который переходит в криволинейный в области низких концентраций (рис. 2).

По мере роста температуры изотермы равновесной концентрации для водной фазы сдвигаются в сторону более высоких концентраций, в то время как в фазе нитробензола наблюдается обратное явление.

4) Из анализа данных табл. 1 видно, что как показатель степени n, так и коэффициент распределения K являются постоянными величинами

только в пределах данной температуры и меняются с температурой. Следовательно, уравнение (1) справедливо только при T = const. Зависимость показателя степени n от температуры математически можно

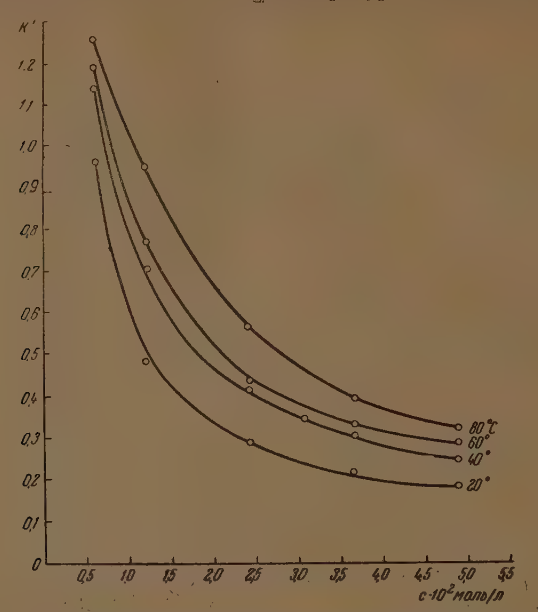


Рис. 1. Изотермы распределения пикриновой кислоты

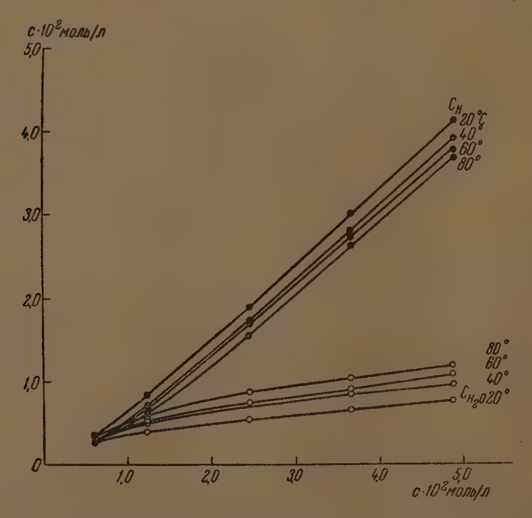


Рис. 2. Зависимость равновесных концентрцаий в обеих фазах от исходной концентрации при разных температурах

выразить произведением показателя n для данной температуры на величину этой температуры в абсолютной шкале:

$$n_{20}T = 2{,}52 \cdot 293 = 738,$$
$$n_{40}T = 2{,}42 \cdot 313 = 757,$$
$$n_{60}T = 2{,}20 \cdot 333 = 733,$$
$$n_{80}T = 2{,}09 \cdot 353 = 738.$$

В общем виде эта зависимость выражается формулой $n_t T = 738$ или

$$n_t = \frac{B}{T}, \tag{2}$$

где $B = \text{const}$. Отклонения между отдельными значениями связаны с точностью самих показателей, в которых допустимы колебания во втором знаке после запятой.

На основе этой формулы мы рассчитали снова показатели степени n и, вставляя эти величины в уравнение (1), получили следующий ряд средних значений для коэффициентов распределения:

$K_{20°} = 1{,}068 \cdot 10^{-4}$; $K_{40°} = 4{,}812 \cdot 10^{-4}$; $K_{60°} = 1{,}094 \cdot 10^{-3}$; $K_{80°} = 2{,}588 \cdot 10^{-3}$.

Для решения второй функциональной зависимости коэффициента распределения K от температуры мы использовали теорему Больцмана. Принимаем

$$\frac{(c_{\text{в}})^n}{c_{\text{н}}} = K_1 e^{-\psi/RT}, \tag{3}$$

но

$$\frac{(c_{\text{в}})^n}{c_{\text{н}}} = K;$$

следовательно,

$$\frac{(c_{\text{в}})^n}{c_{\text{н}}} = K = K_1 e^{-\psi/RT}, \tag{4}$$

или

$$K = K_1 e^{-\psi/RT}. \tag{5}$$

После логарифмирования имеем

$$\lg K = -\frac{\psi}{RT} + \lg K_1, \tag{6}$$

уравнения (5) и (6) представляют собой решения функциональной зависимости коэффициента распределения K от температуры. В этих уравнениях K_1 — постоянная; R — газовая постоянная; ψ — изменение потенциальной энергии молекулы распределяемого вещества при переходе из одной фазы в другую; T — абсолютная температура.

Правильность полученного уравнения можно проверить довольно простым способом. Из уравнения (6) видно, что величина $\lg K$ должна линейно зависеть от $\frac{1}{T}$, т. е. логарифм коэффициента распределения должен линейно зависеть от обратной температуры.

Эту зависимость показывает рис. 3, где на оси ординат отложены логарифмы средних величин K, полученных на основе формулы (2) и уравнения (1), а на оси абсцисс $\frac{1}{T}$. Три точки для 40, 60 и 80° C хорошо ложатся на прямую, четвертая для 20° не укладывается на нее и по графической экстрмполяции равняется $1{,}706 \cdot 10^{-4}$.

Таким образом, рис. 3 подтверждает правильность найденного уравнения (6) для зависимости коэффициента распределения от температуры. Из угла наклона прямой на рис. 3 $\psi = 9380$ кал/моль. Таким образом,

изменение потенциальной энергии при переходе 1 моля пикриновой кислоты из водной фазы в фазу нитробензола, и наоборот, равняется 9380 кал/моль. Этот результат, повидимому, не имеет полного обоснования для диапазона температуры вблизи 20°.

Если теперь ввести формулы (5) и (2) в уравнение (3), то получим общее уравнение для распределения, которое учитывает не только влияние концентрации, но и температуры на явление распределения, следующего вида:

$$\frac{(c_в)^{B/T}}{c_н} = K_1 e^{-A/T}. \qquad (7)$$

Здесь $A = \frac{\psi}{R} = 4690$. Найденное нами уравнение безусловно дает параллельную характеристику влияния температуры и концентрации на распределение пикриновой кислоты между водой и нитробензолом. По мере роста температуры падает показатель степени n, т. е. уменьшается величина $\frac{B}{T}$, в то же время растет правая сторона уравнения (7), так как показатель степени $\frac{A}{T}$ падает, что остается в полном согласии с полученным нами экспериментальным материалом.

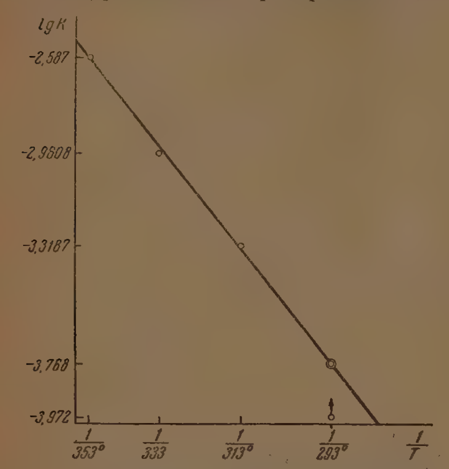


Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента распределения пикриновой кислоты от $\frac{1}{T}$.

Выводы

1. Исследовалось распределение пикриновой кислоты между водой и нитробензолом при 40, 60 и 80° С и для разных концентраций.

2. Показано, что расчеты по формуле Н. А. Шилова $K = \frac{(c_в)^n}{c_н}$ дают правильные результаты только в пределах данной температуры.

3. Изучение температурной зависимости распределения показало, что как величина n, так и величина K являются функциями температуры.

4. Установлено, что функциональную зависимость величины показателя степени n от абсолютной температуры T можно выразить произведением $nT = B = 738$.

5. Температурная зависимость коэффициента распределения K была найдена при использовании e-теоремы Больцмана. Эта зависимость выражается в логарифмированной форме линейным уравнением следующего вида:

$$\lg K = -\frac{\psi}{RT} + \text{const} \quad \text{или} \quad \lg K = \frac{A}{T} + \text{const}.$$

6. Графическим путем найдена величина ψ — изменение потенциальной энергии при переходе 1 моля пикриновой кислоты из одной фазы в другую, которая равняется для исследуемого случая 9380 кал/моль.

7. Показано, что зависимость распределения пикриновой кислоты между водою и нитробензолом от исходной концентрации этой кислоты и от температуры можно выразить уравнением следующего вида:

$$\frac{(c_{\text{в}})^{B/T}}{c_{\text{н}}} = K_1 e^{-A/T},$$

где — $c_{\text{в}}$, $c_{\text{н}}$ — равновесные концентрации в водной и нитробензольной фазах; B, A и K — константы.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
29. I. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев и Е. Я. Миндович, Журн. физ. химии, 27, 1842, 1953.
2. Н. А. Колосовский, Журн. общ. химии, 5, 1048, 1935.
3. Н. А. Шилов, Вестн. Ломоносовск. физ.-хим. об-ва, I—II. 1920.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ИОНОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков и Л. С. Беренблюм

Для определения коэффициентов диффузии ионов в водных растворах, помимо классических методов, применяются также методы, основанные на использовании электролиза [1—3]. Эти методы, однако, не могут применяться для расплавленных солей, так как приемы экспериментирования, пригодные для водных растворов при нормальных температурах, не могут быть перенесены без коренного изменения в область высоких температур. Между тем оценка величин коэффициентов диффузии ионов в расплавах представляет несомненный интерес в связи с изучением молекулярного состояния расплавленных солей.

Данные по коэффициентам диффузии в расплавленных солях немногочисленны. По Лоренцу [4] коэффициенты диффузии зависят от природы соли, диффузионной среды и, в особенности, температуры.

Штейнберг и Нахтриб [5] рассчитали коэффициенты диффузии ионов Ni^{++}, Pb^{++}, Cd^{++} и Zn^{++} в расплавленных KNO_3, $NaNO_3$, $LiNO_3$ при 160° по уравнению Ильковича, исходя из величин предельного диффузионного тока, полученного при применении ртутного капельного электрода.

Коэффициенты диффузии оказались примерно в пять раз меньше, чем для тех же ионов в водных растворах.

В настоящей работе описывается электрохимический метод определения коэффициентов диффузии в расплавленных солях. Метод основан на определении зависимости тока от времени при линейной диффузии восстанавливающихся ионов к плоскому электроду с последующим расчетом коэффициента диффузии по уравнению Фика.

Запись кривых ток — время

Для фотозаписи спада тока во времени применялся вращающийся диск с укрепленной на нем фотобумагой. Диск вращался с постоянной и известной скоростью, что давало возможность измерять величину тока для любого момента времени. На рис. 1 помещена такая фотозапись и показан прием нахождения силы тока (с последующим пересчетом на микроамперы). Кольцо в центре фотографии вычерчено «зайчиком» гальванометра перед включением тока. При включении тока автоматически на короткое время зажигалась осветительная лампа для нанесения линии, соответствующей началу отсчета.

На рис. 2 изображена электрическая схема установки. Период успокоения гальванометра равнялся 4 сек., поэтому при построении графиков использовалась спиральная кривая фотозаписи, начиная с пятой секунды. Расчет коэффициентов диффузии производился по уравнению диффузии Фика в интегральной форме [2]:

$$i_t = nFcA \sqrt{\frac{D}{\pi t}},$$

где i_t — значение тока во время t в амперах, F — фарадей, n — валентность иона, c — концентрация восстанавливающегося вещества моль/мл, A — рабочая поверхность электрода в см², D — коэффициент диффузии в см²/сек. При выполнении линейной диффузии экспериментальные точки в координатах $i_t — t^{-1/2}$ должны укладываться на прямую, проходящую через начало координат.

Как известно, в расплавленных солях при высокой температуре происходит интенсивное перемешивание, поэтому требуются специальные условия для создания диффузионного слоя. Однако предполагается, что вблизи электродной поверхности (как и всякой твердой смачиваемой поверхности) в расплавах также существует относительно неподвижный слой электролита, в котором можно реализовать линейную диффузию восстанавливающегося вещества к электроду. Следовательно, спад тока в первые секунды после включения будет происходить по закону линейной диффузии.

Опыты с водными растворами

Во время проведения настоящей работы появилась в печати статья Е. М. Скобца и Н. С. Ковецкого [6], в которой был описан метод определения коэффициентов диффузии ионов в водных растворах по зависимости тока от времени при диффузии к покоящемуся электроду.

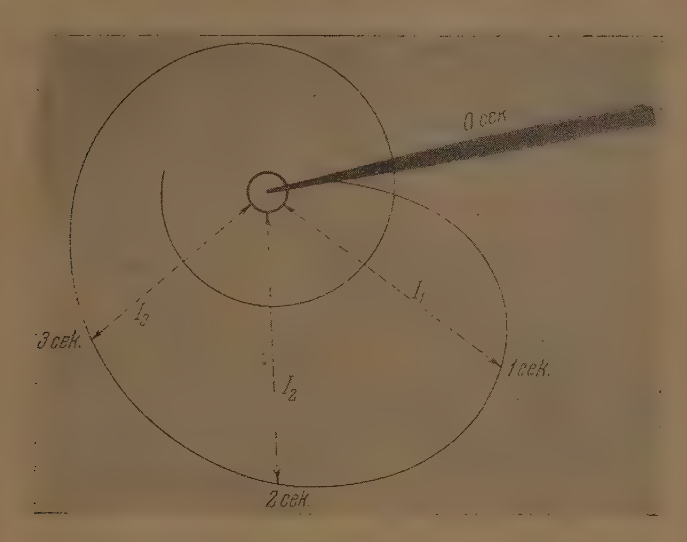


Рис. 1. Фотография фотозаписи спада тока во времени

Спад тока после наложения напряжения записывался на фотобумаге с применением полярографа. На шаровом амальгамированном серебряном электроде диаметром 1,75 мм были сняты кривые спада тока при

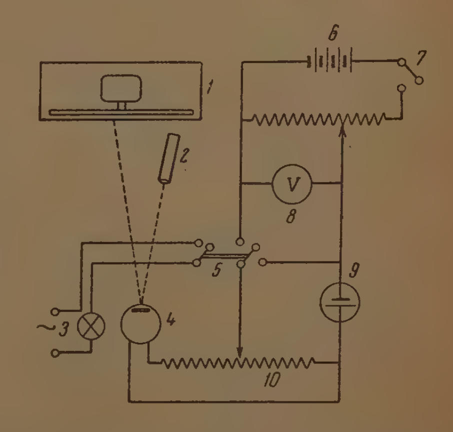


Рис. 2. Схема установки для записи кривых ток — время, *1*— фотодиск; *2* — осветитель гальванометра; *3* — осветительная лампа; *4* — гальванометр тип М-21; *5* —двойной переключатель; *6* — аккумуляторная батарея; *7* — выключатель батареи; вольтметр класса точности 0,5; *9* — электролитическая ячейка; *10*—универсальный шунт в 10 000 ом

осаждении кадмия, таллия и цинка, которые при пересчете в координатах $i_t - t^{-1/2}$ выражались прямыми линиями, проходящими через начало координат. Это дало основание Е. М. Скобцу и Н. С. Кавецкому сделать вывод, что «спад силы тока на твердом электроде любой формы в первые моменты времени после броска тока следует закону линейной диффузии».

Теоретически следовало бы ожидать в этом случае соблюдения уравнения для сферической диффузии [7]

$$i_t = k\left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}}\right),$$

где r_0 — радиус шарового электрода, D — коэффициент диффузии. Это уравнение будет переходить в уравнение для линейной диффузии только тогда, когда первым слагаемым в скобках можно пренебречь.

Для оценки относительных величин $1/r_0$ и $1/\sqrt{\pi D t}$ при заданных D и r_0, были произведены соответствующие расчеты, результаты которых приведены в табл. 1

Таблица 1

$r_0 = 0{,}1$ см; $D = 1\cdot 10^{-5}$ см^2/сек.

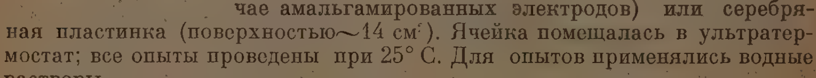
Время в секундах	% каждого слагаемого		Примечание
	$1/r_0$	$1/\sqrt{\pi D t}$	
1	3,2	96,8	$\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} = 100\%$
2	7	93	
4	9	91	
9	14	86	
16	17	83	
25	20	80	

Из таблицы видно, что только в первые секунды после начала прохождения тока слагаемое $1/r_0$ может не учитываться (допуская некоторую погрешность). Но в этот период зеркальные гальванометры обычного типа не отражают действительного значения тока (из-за инерции подвижной системы).

Рис. 3. Электроды

Ниже описываются проведенные нами опыты как с шаровыми, так и с плоскими электродами. При этом вывод Е. М. Скобца и Н. С. Кавецкого о том, что диффузия к шаровому электроду может рассматриваться как линейная, не подтвердился.

Кривые ток — время снимались для трех серебряных амальгамированных электродов и плоского серебряного (рис. 3). В качестве анода употреблялась или ртуть, находящаяся на дне сосуда (в случае амальгамированных электродов) или серебря-



ная пластинка (поверхностью ~14 см^2). Ячейка помещалась в ультратермостат; все опыты проведены при 25° С. Для опытов применялись водные растворы.

Кислород из раствора вытеснялся продуванием водорода. Несколько опытов, проведенных с торцевым электродом, показали, что во всех случаях опытные данные в координатах $i_t - t^{-1/2}$ располагаются на прямой, проходящей через начало координат (условие линейной диффузии). Типичная кривая для этого случая представлена на рис. 4.

При шаровых электродах различных размеров при восстановлении серебра, кадмия и кислорода, напротив, не наблюдалось ни одного случая, когда экспериментальные точки укладывались бы на прямую, проходящую через начало координат. Это иллюстрируется кривыми на рис. 5, 6, 7 и 8.

Опыты с расплавленными солями

В опытах с расплавленными солями применялся торцевой платиновый электрод с рабочей поверхностью 0,02 см². Электрод изготовлялся следующим образом. Платиновая проволока впаивалась в трубку из тугоплавкого стекла и затем ее конец отшлифовывался до получения среза с гладкой поверхностью платины.

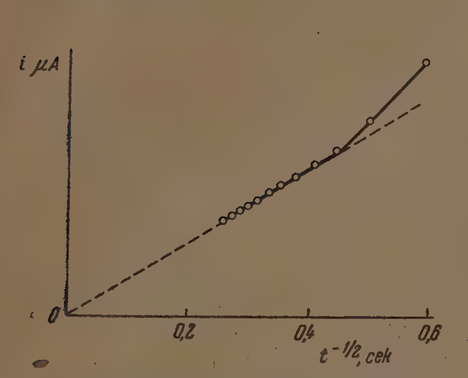


Рис. 4. Изменение тока во времени при восстановлении серебра: $5 \cdot 10^{-3}$ *N* $AgNO_3$+0,1 *N* KNO_3. Торцевой электрод диаметром 4,1 мм

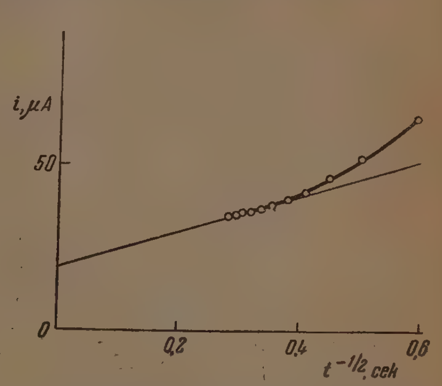


Рис. 5. Изменение тока во времени при восстановлении кадмия: $1 \cdot 10^{-3}$ *M* $CdCl_2$ +0,1 *N* KCl. Шаровый катод диаметром 1,4 мм, напряжение 1,2 V

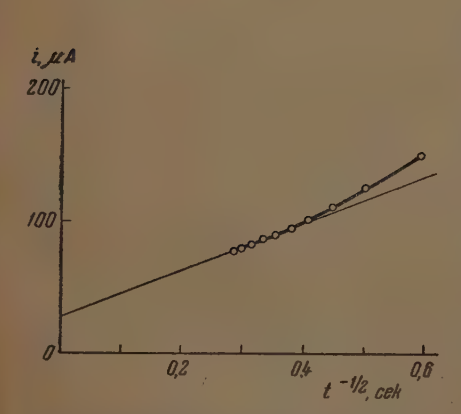


Рис. 6. Изменение тока во времени при восстановлении кадмия: $1 \cdot 10^{-3}$ *M* $CdCl_2$+0,1 *N* KCl. Шаровый катод диаметром 4 мм, напряжение 1,2 V

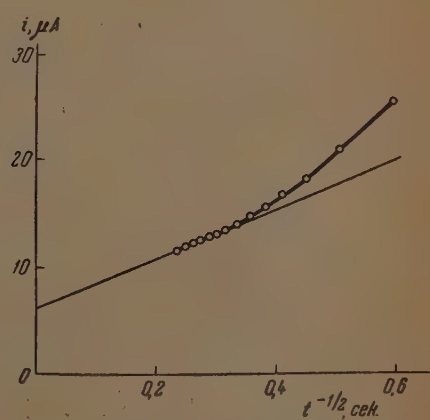


Рис. 7. Изменение тока во времени при восстановлении кислорода 0,1 *N* $KClO_2$, шаровый катод диаметром 1,4 мм, напряжение 1,5 V

В качестве сосуда, в который помещались расплавленные соли, употреблялся фарфоровый стакан; анод был изготовлен из серебра в виде квадратной пластинки (поверхностью ~ 14 см²). Спай термопары Pt = PtRh помещался возле стакана-электролизера на уровне с электродом (рис. 9).

Большое значение при постановке таких опытов имеет хорошее термостатирование. Для создания устойчивой, не изменяющейся во времени температуры в зоне электролитической ячейки был применен фототерморегулятор, который поддерживал температуру постоянной. Принципиальная схема фототерморегулятора показана на рис. 10. В качестве объектов нами были исследованы две расплавленные системы, а именно: а) $KNO_3.NaNO_3$ — $AgNO_3$; б) KCl.LiCl — AgCl.

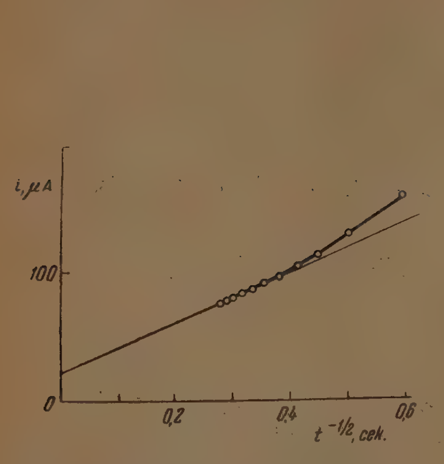


Рис. 8. Изменение тока во времени при восстановлении кислорода 0,1 N $KClO_3$, шаровый катод диаметром 4 мм, напряжение 1,5 V

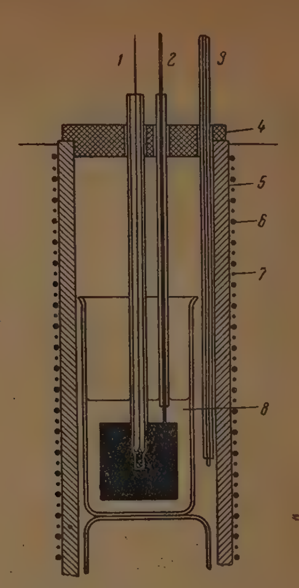


Рис. 9. Электролитическая ячейка. 1 — торцевой катод; 2 — анод; 3 — термопара; 4 — керамическая крышка; 5 — трубчатая печь; 6 — обогревательная обмотка; 7 — индикаторная обмотка (платина); 8 — электролит

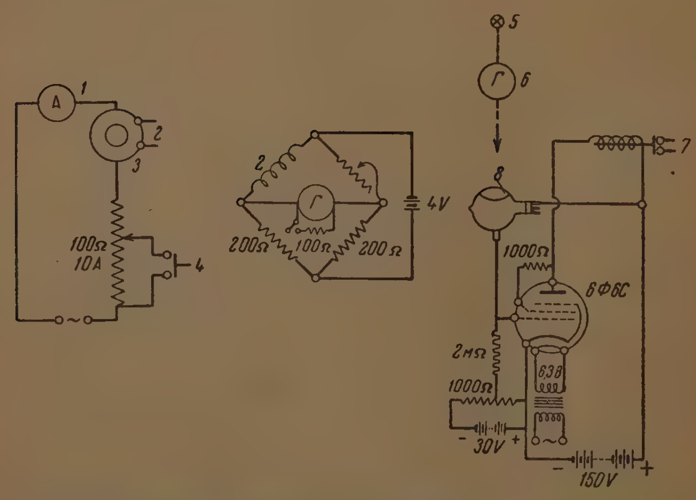


Рис. 10. Электрическая схема фототерморегулятора. 1 — амперметр; 2 — индикаторное сопротивление; 3 — печь; 4 — силовое реле; 5 — осветительная лампа; 6 — гальванометр; 7 — первичное реле; 8 — фотоэлемент

Расплавленная система $KNO_3 \cdot NaNO_3$ — $AgNO_3$

К электродам ячейки подводилось напряжение 0,2 V. При большом растворимом аноде почти все напряжение падало на катод и уравновешивалось электродвижущей силой возникающего концентрационного элемента, которая может быть выражена формулой:

$$E = 2{,}3 \frac{RT}{F} \lg \frac{c_1 f_1}{c_2 f_2},$$

где c_1 и c_2 — концентрация $AgNO_3$ (объемные) у электрода и в объеме электролита, f_1 и f_2 — коэффициенты активности. В области концентрации $AgNO_3$ от 10^{-5} до 10^{-3} моль/л $f_1 \approx f_2$ и формула для температуры 300° перепишется в следующем виде:

$$E = 0{,}11 \lg \frac{c_1}{c_2} \mathrm{V}.$$

При внешнем напряжении 0,2 V c_2 будет составлять приблизительно 1% от c_1, из чего следует, что диффузионный поток восстанавливающегося вещества к электроду будет только незначительно отличаться от его предельного значения.

Кривые ток — время для этой системы, снятые при температуре 300, 350 и 400°C и при различных концентрациях азотнокислого серебра, помещены на рис. 11, 12 и 13. На основании этих графиков рассчитан коэффициент диффузии D для торцевого электрода с поверхностью 0,02 см² по формуле для линейной диффузии

$$D = \left(\frac{i_t \sqrt{t} \sqrt{\pi}}{nFcA} \right)^2$$

или

$$D = \left(\frac{i_t \sqrt{t} \cdot 1{,}77}{96500 \cdot 0{,}02 \cdot c} \right)^2 = \left(0{,}00092 \frac{i_t \sqrt{t}}{c} \right)^2 \frac{\text{см}^2}{\text{сек}};$$

$i_t \sqrt{t}$ выражено в μA сек$^{1/2}$, а c — в моль/мл.

Тангенс угла наклона прямых (проходящих через начало координат), определенный из графиков, непосредственно дает $i_t \sqrt{t}$. При расчете объемной концентрации использовались удельные веса расплава эквимолекулярной смеси KNO_3 и $NaNO_3$ [8].

В табл. 2 сведены результаты расчета коэффициентов диффузии.

Таблица 2

Зависимость коэффициента диффузии см²/сек от концентрации. Система $KNO_3 \cdot NaNO_3$—$AgNO_3$

Концентрация $AgNO_3$, моль/л	Температура в °C 300	350	400
$1 \cdot 10^{-3}$	$8{,}4 \cdot 10^{-5}$	$27{,}2 \cdot 10^{-5}$	$122 \cdot 10^{-5}$
$3{,}8 \cdot 10^{-3}$	$4{,}58 \cdot 10^{-5}$	$9{,}33 \cdot 10^{-5}$	$21{,}6 \cdot 10^{-5}$
$8 \cdot 10^{-3}$	$4{,}76 \cdot 10^{-5}$	$6{,}40 \cdot 10^{-5}$	$12{,}1 \cdot 10^{-5}$
$16 \cdot 10^{-3}$	$4{,}00 \cdot 10^{-5}$	$11{,}4 \cdot 10^{-5}$	$11{,}0 \cdot 10^{-5}$

Расплавленная система KCl·LiCl (эвтектика) — AgCl

Расплав эвтектического состава системы KCl·LiCl, использованный в качестве диффузионной среды, застывает ниже 400° [8], поэтому опыты

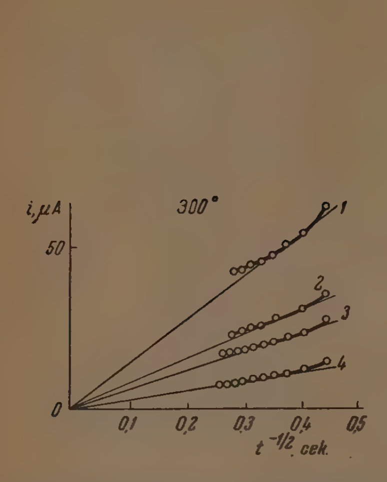


Рис. 11. Изменение тока во времени при восстановлении серебра. Расплавленная система $KNO_3 \cdot NaNO_3$ — $AgNO_3$, 300°C. Концентрации в ммоль/л соответственно: *1*—16; *2*—8; *3*—3,8; *4*—1

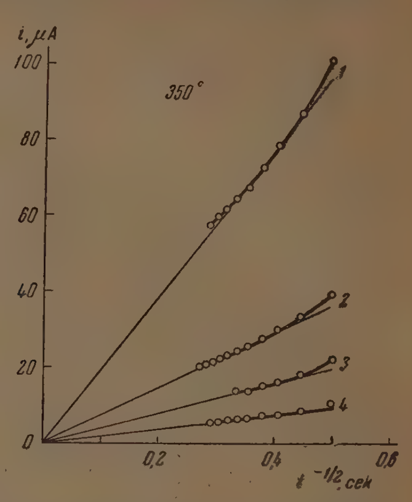


Рис. 12. Изменение тока во времени при восстановлении серебра. Расплавленная система $KNO_3 \cdot NaNO_3$ — $AgNO_3$, 350°C. Концентрации соответственно те же, что и на рис. 11

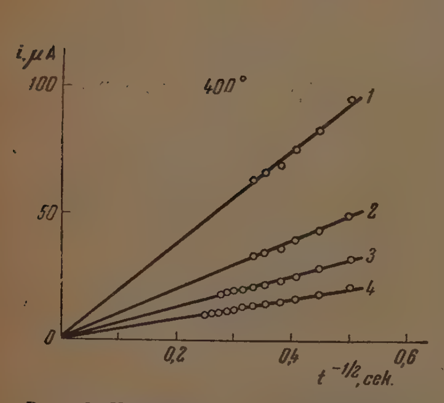


Рис. 13. Изменение тока во времени при восстановлении серебра. Расплавленная система $KNO_3 \cdot NaNO_3$ — $AgNO_3$, 400°C. Концентрации соответственно те же, что и на рис. 11

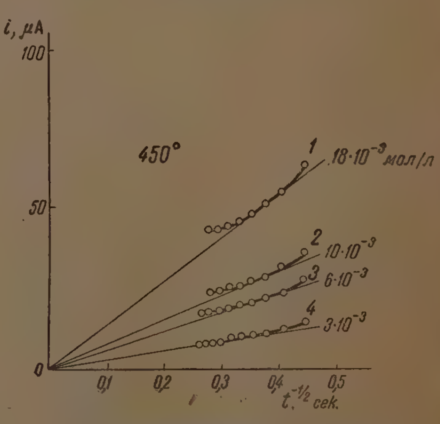


Рис. 14. Изменение тока во времени при восстановлении серебра. Расплавленная система KCl·LiCl — AgCl. Концентрации в ммоль/л соответственно: *1*—18; *2*—10; *3*—6; *4*—3

проводились при температуре 450°. Относящиеся сюда экспериментальные данные представлены на рис. 14 и 15.

Коэффициенты диффузии ионов серебра изменяются с концентрацией в той же последовательности, как в предыдущей системе. При концентра-

циях 10^{-3} моль/л и ниже коэффициенты диффузии имеют резко завышенные значения, что, повидимому, связано с одновременным разрядом ионов диффузионной среды, хотя «нормальные» потенциалы разряда ионов резко различаются между собой.

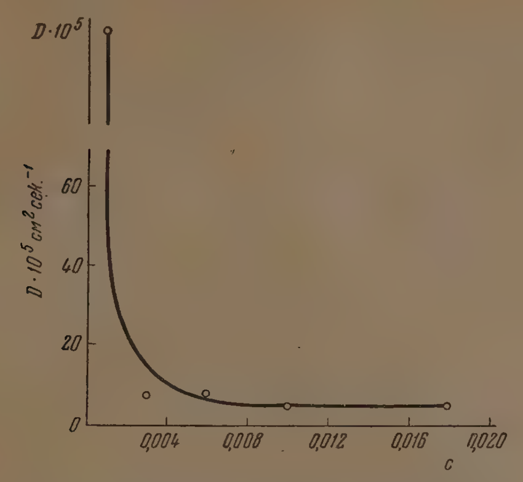


Рис. 15. Зависимость коэффициента диффузии см^2 сек.$^{-1}$ от концентрации $AgCl$ в моль/л. Система $KCl\cdot LiCl + AgCl$, 450°C

При концентрациях соли 10^{-2} моль/л и выше коэффициенты диффузии мало изменяются с концентрацией и близко совпадают с величинами, найденными Лоренцом и его сотрудниками.

Выводы

1. Предложен метод определения коэффициентов диффузии ионов в расплавах, основанный на измерении спада тока во времени на торцевом электроде (см. [6]).

До определенного времени с момента включения тока соблюдаются условия линейной диффузии к плоскому электроду, что позволяет рассчитать коэффициент диффузии восстанавливающего вещества.

2. Определены коэффициенты диффузии ионов серебра в эквимолекулярном расплаве $KNO_3.NaNO_3$ и в эвтектическом расплаве $KCl.LiCl$ при различных температурах и концентрациях серебра.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
31. I. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Ilcovič, Collect. Czechoslov., Chem. Comm., 10, 249, 1938.
2. М. И. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1948, стр. 33.
3. Л. Ю. Куртц и А. Г. Самарцев, Журн. физ. химии, 5, 1424, 1934.
4. R. Lorenz, Raumerfullüng u. Ionenbeweglichkeit, Leipzig, 1922, цитировано по Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, II доп. том, стр. 199.
5. M. Steinberg, N. Nachtrieb, Journ. Am. Chem. Soc., 72, 3558, 1950.
6. Е. М. Скобец и Н. С. Кавецкий, Журн. физ. химии, 24, 1486, 1950.
7. М. И. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1948, стр. 41.
8. Landolt-Börnstein, Phys-chem. Tabellen, III доп. том, стр. 394 и 457, 1935.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПЕРЕКИСЕЙ

А. В. Карякин, В. А. Никитин и К. И. Иванов

В литературе до самого последнего времени было опубликовано очень мало работ, посвященных изучению спектров комбинационного рассеяния и инфракрасных спектров неорганических и органических перекисей.

До 1950 г. были исследованы лишь спектры перекисей водорода и дейтерия, где колебанию связи О — О была приписана частота 870 см$^{-1}$ [1]. В 1950 г. были получены спектры комбинационного рассеяния еще четырех перекисей, в которых значение этой частоты лежит в интервале 880—883 см$^{-1}$, инфракрасный спектр был измерен лишь для одной перекиси (перекиси диэтила), где к колебанию О — О была отнесена частота 882 см$^{-1}$ [2].

Для целей обнаружения органических перекисных соединений при помощи инфракрасных спектров эти данные были явно недостаточны, тем более что наличие частот в области 880 см$^{-1}$ отнюдь не указывает однозначно на присутствие перекисных групп О — О, а может быть обусловлено колебаниями других атомов (колебание О — О не характеристично [1]).

Необходимо было исследовать большее количество различных перекисных соединений для установления каких-либо закономерностей в спектральном проявлении колебаний перекисных групп вида

$$>C-O-O-H \qquad >C-O-O-C< \qquad >C\begin{matrix}OO\\ \\ OO\end{matrix}C<$$

С этой целью нами в 1950 г. была начата работа по получению инфракрасных спектров поглощения некоторых жидких и твердых органических перекисей (так как органические перекиси в большинстве случаев термически неустойчивы, то спектры твердых перекисей измерялись лишь для растворов в четыреххлористом углероде, сероуглероде или хлороформе).

Измерения в области 700—4000 см$^{-1}$ производились на инфракрасном спектрофотометре Бекмана, в области 5500—12 000 см$^{-1}$ — на пятипризменном стеклянном монохроматоре системы А. Н. Теренина и Н. Г. Ярославского [3]. Физические константы перекисей приведены в табл. 1.

Переходя к разбору инфракрасных спектров органических перекисей, необходимо отметить, что сложность структуры молекул этих соединений очень затрудняет однозначную интерпретацию наблюдаемых полос поглощения. Поэтому мы, как правило, приводим для сравнения одновременно со спектрами перекисей и спектры соединений сходной структуры, что значительно облегчает задачу интерпретации спектров, но, конечно, не устраняет всех затруднений. Впрочем, мы и не ставили своей задачей полную интерпретацию наблюденных полос поглощения. Для наших целей важно лишь выделить полосы, так или иначе связанные с колебаниями перекисных групп R — О — О — Н и R_1— О — О — R_2.

Гидроперекиси R — О — О — Н

На рис. 1 и 2 даны инфракрасные спектры поглощения жидкого изопропилбензола, раствора диметилфенилкарбинола в CCl_4 и жидкой гидроперекиси изопропилбензола. Обозначив радикал диметилфенила через

Таблица 1

Название и структурная формула соединения	Температура кипения		Температура плавления, °C	d_4^{20}	Содержание активного кислорода в весов. %	n_D^{20}
	°C	при мм рт. ст.				
Гидроперекись изопропилбензола $C_6H_5-C(CH_3)_2-OO-H$	33	0,1	—	—	9,6	1,524
Гидроперекись гептана $CH_3-CH(O-OH)-(CH_2)_4CH_3$	38,0	0,08	—	0,9072	11,8	1,4305
Гидроперекись тетралина $C_6H_4(CH(OOH)CH_2CH_2CH_2)$	—	—	55,8	—	9,75	—
Гидроперекись декалина $C_{10}H_{17}OOH$	102	1,2	96	1,15	9,04	—
Фенилизопропил-н.бутил перекись $C_6H_5-C(CH_3)_2-OO-CH_2CH_2CH_2CH_3$	54,7	0,003	—	0,9598	—	1,4861
Тримерная перекись ацетона $[(CH_3)_2C-OO-]_3$	—	—	96	—	—	—
Гидроперекись оксиметила $CH_2(OOH)(OH)$	—	—	—	1,4204	—	—
Перекись глицерина *	—	—	97	—	—	—

* Структурная формула неизвестна.

R_1, запишем формулы этих соединений в виде: $R_1—H$, $R_1—O—H$, $R_1—O—O—H$ и составим таблицу новых частот, наблюдаемых в спектрах двух последних соединений, но отсутствующих в спектре изопропилбензола $R_1—H$:

Таблица 2

Частоты в см$^{-1}$

R_1—O—O—H	R_1—O—H	Интерпретация	R_1—O—O—H	R_1—O—H	Интерпретация
6740	7040	2νOH	1000	1000	
3450	3430	νOH	957	954	
1670*	—	νC=O	881	—	νO—O
1325**	1310	δOH	—	863	
1155	1165	νC—O	837	—	$δ_1$C—OOH

* Наличие этой полосы, повидимому, объясняется тем, что исследованный нами образец гидроперекиси содержал некоторое количество продуктов разложения, имеющих в структуре карбонильную группу C=O (ацетон, ацетофенон).

** На рис. 1 эта частота не выявляется четко из-за недостаточной дисперсии прибора в этой области. Измерения на приборе более высокой дисперсии подтвердили ее наличие.

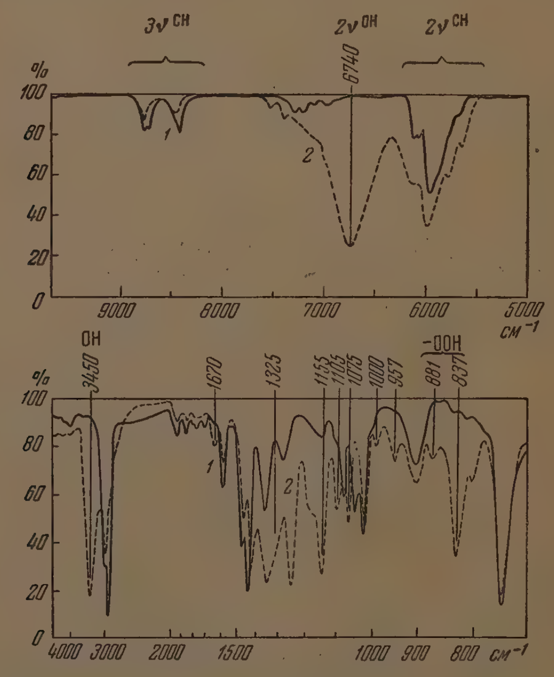


Рис. 1. *1* — инфракрасные спектры жидкого изопропилбензола и *2* — гидроперекиси жидкого изопропилбензола

Исходя из теоретических соображений, можно ожидать, что колебания цепочки C—O—O—H будут иметь шесть основных частот, которые в первом приближении можно разделить на три валентных колебания

(связей С — О, О — О и О — Н) и три деформационных колебания (см. [1] гл. II). Из выписанных в табл. 2 новых частот мы с достаточной определенностью можем пока интерпретировать лишь 5 частот (через ν и δ мы обозначили валентное и деформационное колебания соответственно).

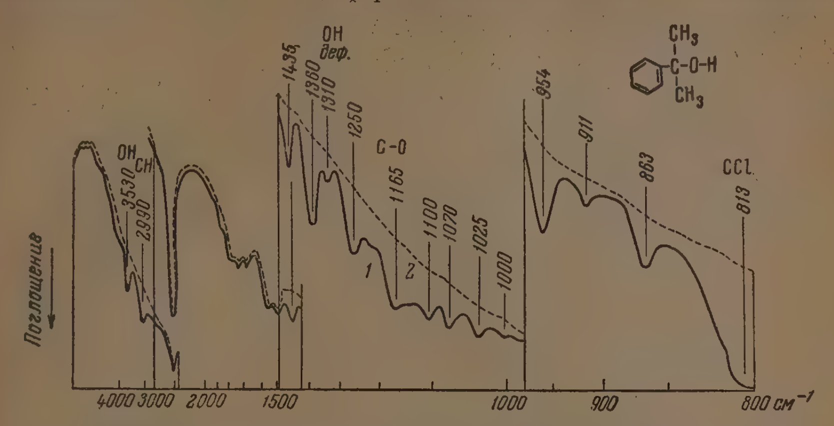


Рис. 2. *1* — инфракрасный спектр поглощения насыщенного раствора диметилфенилкарбинола в CCl_4, *2* — кривая распределения энергии источника

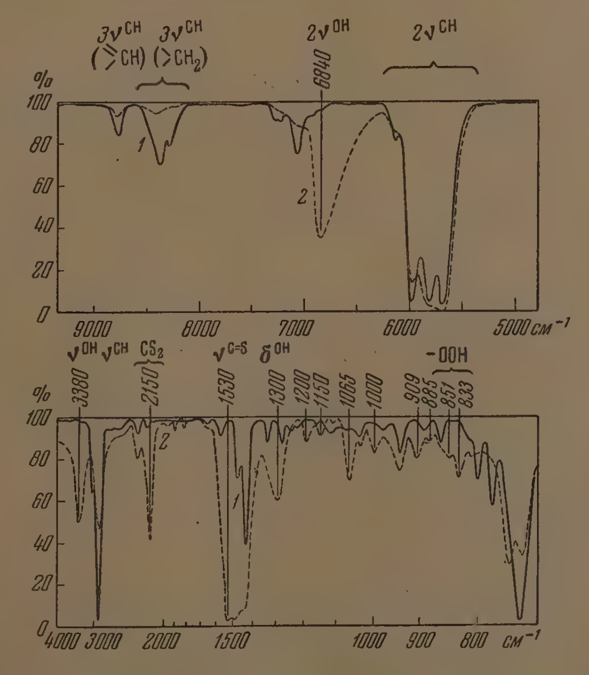


Рис. 3. *1* — инфракрасные спектры тетралина и *2* — раствора гидроперекиси тетралина в сероуглероде

Остаются две частоты 957 и 1000 см$^{-1}$, одна из которых может быть шестой основной частотой цепочки С — О — О — Н. Но возможно также, что шестая основная частота имеет значение меньше 720 см$^{-1}$ и лежит вне

области, охватываемой нашим спектральным прибором (т. е. далее 14 μ), а наблюдаемые нами частоты 957 и 1000 $см^{-1}$ относятся не к гидроперекисной цепочке, а к колебаниям остальной части молекулы (радикала диметилфенила), измененным влиянием этой цепочки.

Таким образом уже из рассмотрения инфракрасных спектров трех соединений вида R_1— H, R_1— O — H, R_1— O — O — H можно установить, что колебания гидроперекисной группы C — O — O — H отличаются от колебаний группы C — O — H тем, что они дают две новые частоты 837 и 881 $см^{-1}$. Кроме этих двух частот, к колебаниям цепочки C — O — O — H принадлежат и частоты 1155, 1325 и 3450 $см^{-1}$, которые, в отличие от первых двух, присущи не только гидроперекисной цепочке C — O — O — H, но и спиртовой группе C — O — H.

Этот вывод подтверждается рассмотрением инфракрасных спектров других гидроперекисей. На рис. 3 приведены инфракрасные спектры жидкого тетралина и раствора гидроперекиси тетралина в сероуглероде. К колебаниям группы C — O — O — H здесь можно отнести частоты: 833 (δ_1COOH), 885 (νO — O), 1150 (νC — O), 1300 (δO — H), 3380 (νO — H) и 6840 (2νOH). Остальные частоты в области 900 — 1200 $см^{-1}$ обусловлены, вероятно, влиянием цепочки C—O — O — H на колебания групп CH_2. Аналогичные группы частот обнаруживаются и в инфракрасных спектрах гидроперекиси декалина и гидроперекиси гептана, которые мы здесь не приводим (значения частот даны ниже в табл. 4).

Перекиси R — O — O — R′

Как показали измерения, перекиси, содержащие структурную группу >C — O — O — C<, не дают таких характерных полос поглощения как гидроперекиси R — O — O — H. Это обусловлено, очевидно, тем, что частоты колебаний связей C — O и O — O вообще не характеристичны [1,7] и их значения в случае перекисей R — O — O — R′ сильно зависят от структуры радикалов R и R′. В гидроперекисях эта зависимость меньше благодаря, главным образом, наличию концевого атома H (именно его участие в колебаниях дает наиболее характерные для гидроперекисей частоты 8/0, 1300 и 3450 $см^{-1}$).

На рис. 4 приведены инфракрасные спектры трех перекисей.

Рассмотрение спектра перекиси диизопропилбензола подтверждает данную нами ранее интерпретацию частот гидроперекиси. Действительно, частоты 837, 881 $см^{-1}$ (OOH), 1325 и 3450 $см^{-1}$ (OH) в ней отсутствуют, а частота 1150 $см^{-1}$ (C — O) так же интенсивна, как и в гидроперекиси. Новые же три частоты 855, 926 и 976 $см^{-1}$, повидимому, следует отнести к колебаниям цепочки C — O — O — C, причем первую из них можно приписать колебанию связи O — O. Впрочем, здесь возможно и наложение частот CH_3-групп.

Фенилизопропил-н.бутил перекись (кривая *3*, рис. 4) также содержит группу C — O — O — C, колебаниям которой можно приписать частоты 865, 925 и 1155 $см^{-1}$. (Частота 865 $см^{-1}$ здесь плохо выявляется. Как можно было видеть из предыдущего, частота ν^{OO} дает мало интенсивные полосы поглощения. Поэтому частоты 840 и 874 $см^{-1}$ в спектре фенилизопропил-н.бутил перекиси вряд ли могут принадлежать колебаниям O — O. Естественнее предположить, что полоса поглощения, соответствующая O — O, лежит между ними, и это приводит к наблюдаемому в спектре плохому разделению частот 840 и 874 $см^{-1}$.)

В перекиси бензоила к колебаниям группы C — O — O — C можно отнести три частоты 852 $см^{-1}$ (OO), 995 и 1225 $см^{-1}$ (C — O).

Для перекисных производных ацетона, представляющих собой бесцветные кристаллы с $t_{пл}$ = 132 и 96° С, были предложены структуры [4]

$$(CH_3)_2C{<}\begin{matrix}O-O\\O-O\end{matrix}{>}C(CH_3)_2 \qquad \text{и} \qquad \text{цикл } [-C(CH_3)_2-O-O-]_3$$

Отсутствие интенсивных полос 840 см$^{-1}$ (OOH), 1700 см$^{-1}$ (C = O) и 3400 см$^{-1}$ (OH) в инфракрасном спектре раствора тримерной перекиси

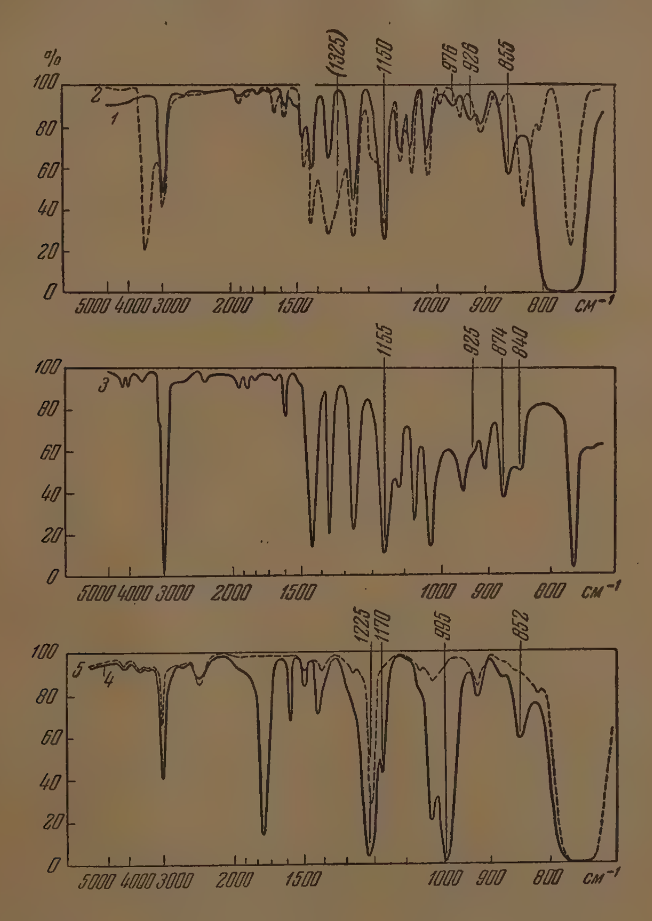


Рис. 4. *1* — инфракрасные спектры раствора перекиси диизопропилбензола в CCl_4; 2—жидкой гидроперекиси изопропилбензола; *3* — фенилизопропил-н.бутил перекиси, *4*— раствора перекиси бензоила в хлороформе и *5* — хлороформа

в четыреххлористом углероде (рис. 5) не противоречит ее структуре. Колебанию O — O можно здесь, в частности, приписать частоту 866 см$^{-1}$.

Что же касается остальных частот (табл. 3), то наложение полос CCl_4* и полное отсутствие данных о пространственной структуре и спектральном проявлении колец и цепей типов:

$>C-OO-C<$ I

$>C\langle^{O-O}_{O-O}\rangle C<$ II

$>C-O-O-C<$, $O-O$, C III

делает интерпретацию полос в области 850—1300 $см^{-1}$ очень трудной, хотя несомненно, что такие структуры должны иметь несколько частот именно

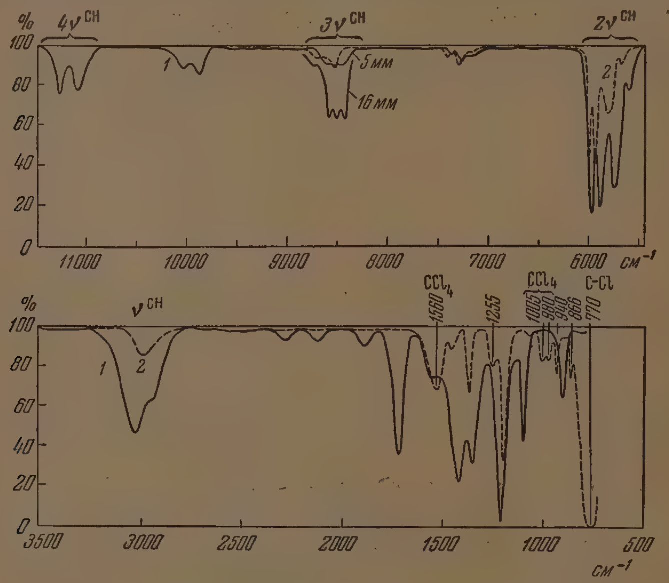


Рис. 5. *1* — инфракрасные спектры жидкого ацетона и *2* — раствора тримерной перекиси ацетона в CCl_4

в этой области. По аналогии с другими перекисями, к колебаниям перекисной цепочки C — O — O — C здесь можно предварительно отнести частоты 940, 1255 $см^{-1}$.

В последнее время в иностранной литературе появилась статья, посвященная обсуждению результатов аналогичной работы по исследованию инфракрасных спектров органических перекисей [5], где приводятся инфракрасные спектры четырех гидроперекисей (изопропилбензола, тетралина, циклогексена и третичного бутила) и двух перекисей (диизобутилбензола и бензоила). Колебаниям группы COOH авторы приписывают лишь три частоты: 840, 880 (OOH) и 3600 $см^{-1}$ (OH вал). О колебаниях группы COOC говорят лишь, что соот-

* Из-за малой растворимости перекиси ацетона в CCl_4 мы вынуждены были взять довольно значительную для этой области толщину слоя раствора (0,08 мм), что привело к появлению в спектре обертонов и составных частот растворителя.

Таблица 3

Волновые числа, интенсивности и интерпретация полос поглощения в спектрах ацетона и раствора тримерной перекиси ацетона в CCl_4

Толщ. слоя в мм	Перекись ацетона (раствор)			Толщ. слоя в мм	Ацетон (жидкость)		
	Частоты см⁻¹	Интенсивность	Интерпретация		Частоты см⁻¹	Интенсивность	Интерпретация
0,06	770	оч. с.	CCl_4	0,02	—	—	—
	866	сл	ν O—O		—	—	—
	?				900	сл.	C—C—C
	940	»	ν C—O		—	—	—
	980	оч. сл	CCl_4				
	1005	» »					
	1070	» »					
					1095	ср	δCH_3
	1200	с	δCH_3		1215	оч. сл	
	1255	сл	ν C—O		—	—	
	1370	»	δCH_3		1350	с	
	1455	оч. сл			1425	»	
	1560	сл.	CCl_4		1560	оч. сл	
	—	—	—				
	—	—	—	0,01	1720	с	νC=O
	—	—	—		1890	оч. сл	2νCC
5,00	3000	сл	νC—H		2960	ср	νC—H
	5680	оч. сл	$2\nu^{CH}$		3030	с	
	5820	ср		1,00	5600	сл	$2\nu^{CH}$
	5950	с	$\nu^{CH}+2\delta^{CH}$		5750	с	
	6000	ср			5890	»	$\nu^{CH}+2\delta^{CH}$
	7300	оч. сл	$2\nu^{CH}+\delta^{CH}$		5950	»	
	7420	» »			7250	оч. сл	$2\nu^{CH}+\delta^{CH}$
15,0	8520	оч. сл	$3\nu^{CH}$		7360	» »	
	8720	» »		5,0	8420	оч. сл	$3\nu^{CH}$
					8510	» »	
					8590	» »	
					8740	» »	
				50,0	9880	оч. сл	$3\nu^{CH}+\delta^{CH}$
					10040	» »	
					11070	сл	$4\nu^{CH}$
					11260	»	

Примечание. Здесь, как и ранее, символы ν и δ означают валентные и деформационные колебания соответственно.

ветствующие частоты расположены в широкой области у 1000 см⁻¹; в частности, для перекиси бензоила дают значения 852, 995 и 1220 см⁻¹. С нашей точки зрения, авторы недостаточно полно рассмотрели полученные ими инфракрасные спектры гидроперекисей. Сравнение последних с нашими данными приводит к хорошему совпадению значений частот колебаний для групп ООН и ОН (у 840 и 3400 см⁻¹), но, однако, показывает, что частоты в области 940, 1150 и 1300 см⁻¹ также заслуживают внимания, что авторами работы не было отмечено.

Более подробное рассмотрение измеренных авторами спектров и сравнение с нашими данными показывает, что вся установленная нами группа из пяти частот присутствует и в спектрах гидроперекиси третичного бутила и гидроперекиси циклогексена (см. сводную табл. 4).

В другой работе [6] исследовано лишь влияние на частоту О—О включения еще одного атома О в эфирные группы $R_1-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow O-R_2\end{smallmatrix}$ с образованием пе-

Таблица 4

Частоты колебаний групп C—O—O—H и C—O—O—C в инфракрасном спектре

Соединение	Структурная формула	Частоты $см^{-1}$					
		$COOH_{деф}$	$O-O_{вал}$	$C-O_{вал}$	$O-H_{деф}$	$O-H_{вал}$	O—H 1-й обертон
Гидроперекиси							
Гидроперекись изопропилбензола	$C_6H_5-C(CH_3)_2-O-OH$	837	881	1155	1325	3450	6740
Гидроперекись тетралина	$C_{10}H_{11}-O-OH$ (CH—O—OH в кольце тетралина)	833	885	1150	1300	3380	6840
Гидроперекись декалина	$C_{10}H_{17}-O-OH$	837	873	1155*	1310	3400	6900
Гидроперекись гептана	$CH_3(CH_2)_4CH(O-OH)CH_3$	862 **		1135	1300	3450	Нет данных
Гидроперекись оксиметила	$CH_2(OH)(O-OH)$	840	880	Нет данных	Нет данных	3400	6800 6450***
Гидроперекись третичного бутила	$CH_3-C(CH_3)_2-O-OH$	846****	888	1194	1365	3520****	Нет данных
Гидроперекись циклогексена	$CH=CH-CH(O-OH)-CH_2-CH_2-CH_2$ (цикл)	833****	856	1160	1305	3450****	Нет данных
Перекись водорода *****	$H-O-O-H$	870		—	1370	3417	Нет данных
Перекиси							
Перекись диизопропилбензола	$C_6H_5-C(CH_3)_2-O-O-C(CH_3)_2-C_6H_5$	—	855	976 1150	—	—	—
Фенилизопропил-н. бутил перекись	$C_6H_5-C(CH_3)_2-O-O-C_4H_9$	—	865	925 1155	—	—	—

Таблица 4 (продолжение)

Соединение	Структурная формула	Частоты $см^{-1}$: $COOH_{деф}$	$O—O_{вал}$	$C—O_{вал}$	$O—H_{деф}$	$O—H_{вал}$	O—H 1-й обертон
Перекись ацетона	$(CH_3)_2C—O—O—C(CH_3)_2$, O O / O O, C, CH_3 CH_3	—	866	940 1255	—	—	—
Перекись бензоила	$C_6H_5—C(=O)—O—O—C(=O)—C_6H_5$	—	852	995? 1220	—	—	—
Перекись глицерина******		—	(848)	(940) (1190)	—	—	—
Перекись третичного бутила	$CH_3—C(CH_3)_2—O—O—C(CH_3)_2—CH_3$	—	878****	922 1194	—	—	—
Перекись диэтила	$CH_3—CH_2—O—O—CH_2—CH_3$	—	882	Нет данных	—	—	—

* Эта полоса тройчая: 1115, 1135 и 1155 $см^{-1}$.
** Широкая полоса, повидимому, здесь имеет место наложение частот у 835 и 875 $см^{-1}$.
*** Вторая частота 6450 $см^{-1}$ здесь, очевидно, обусловлена водородной связью,
**** Значение частоты взято из работы Шреве и сотрудников [5].
***** Значения по данным Герцеберга [1].
****** Структурная формула точно не установлена.

рекисей вида $R_1—C(=O)—O—O—R_2$ и найдено, что полоса C = O в инфракрасном спектре (у 1700 $см^{-1}$) испытывает при этом смещение на 35—45 $см^{-1}$, причем одновременно появляется слабая полоса у 1800 $см^{-1}$, которая трактуется, как составная частота ($\nu^{OO} + \nu^{CO}$). Эффект этот слабый и требует высокой дисперсии прибора.

Настоящая работа проводилась под непосредственным руководством акад. А. Н. Теренина, которому авторы выражают свою глубокую благодарность. Ряд измерений инфракрасных спектров перекисей и соединений сходной структуры был успешно выполнен студентом А. Н. Сидоровым.

Выводы

Инфракрасные спектры перекисей и гидроперекисей, несмотря на явную неполноту данной нами интерпретации, позволяют тем не менее сделать определенные выводы о спектральном проявлении перекисных групп COOH и COOC в структуре молекул. Из обзора табл. 4 следует,

что

а) В инфракрасных спектрах достаточно четко проявляются лишь колебания гидроперекисных групп C — O — O — H, для которых характерен набор частот (средние значения):

$C-O-O-H_{\text{деф.}}$ . . . . 840 $см^{-1}$
$O-O_{\text{вал.}}$ . . . . 880 »
$C-O_{\text{вал.}}$ . . . . 1151 »
$O-H_{\text{деф.}}$ . . . . 1300 »
$O-H_{\text{вал.}}$ . . . . 3450 »
1-й обертон OH 6800 »

Наличие этих частот в спектре какого-либо соединения (в первую очередь, двух из них — 840 и 3450 $см^{-1}$) несомненно может служить указанием на то, что данное соединение является гидроперекисью.

б) Для перекисных групп вида C — O — O — C нельзя указать такого полного набора частот. Колебания этой цепочки не характеристичны [7], частоты колебаний в перекисях $R_1-O-O-R_2$ сильно зависят от вида радикалов R_1 и R_2. Основываясь на данных табл. 4, можно лишь сказать, что частот должно быть, по крайней мере, три:

колебание O — O 870 $см^{-1}$,

колебания C — O — O — C $\begin{cases} 940\ см^{-1}, \\ 1200\ см^{-1} \end{cases}$ (средние значения).

Поступила
22. V. 1952

После переработки
2. II. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ГИИЛ, М., 1949.
2. M. R. Leadbeater, C. R., 230, 829, 1950.
3. Н. Г. Ярославский, Вестн. ЛГУ, № 3, 55, 1950; А. Н. Теренин и Н. Г. Ярославский, Изв. АН СССР, 9, 203, 1945; Acta phys.-chim. URSS, 17, 240, 1942.
4. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, Гостоптехиздат, М.— Л., 1949.
5. O. D. Shreve, M. R. Heether, H. B. Knight, D. Swern, Anal. Chem., 23, 282, 1951.
6. W. Davison, Journ. Chem. Soc., 2456, 1951.
7. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. II, ГИТТЛ, М.— Л., 1949, стр. 362.

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТООКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. В. Карякин и В. А. Никитин

Метод инфракрасной спектроскопии в применении к исследованию кинетики химических реакций и, в частности, реакции фотоокисления имеет несомненные преимущества перед химическими методами, так как он позволяет судить об изменениях структуры молекул непосредственно в реакционной смеси, не нарушая естественного хода реакции. Применение этого метода к исследованию реакции фотоокисления и обнаружению промежуточных продуктов реакции — перекисей и гидроперекисей — потребовало в первую очередь изучения инфракрасных спектров препаративных индивидуальных перекисей для выявления характерных для перекисных групп С—О—О—С и С—О—О—Н полос поглощения.

С этой целью нами были получены инфракрасные спектры ряда перекисных соединений и соединений сходной структуры, сравнение которых позволило установить, что наличие гидроперекисной группы в структуре молекулы проявляется в инфракрасном спектре в виде набора частот: 840 (СООН), 880 (ОО), 1150 (С — О), 1300, 3400 и 6800 $см^{-1}$ (ОН) [1]. В настоящей работе мы использовали эти данные для обнаружения гидроперекисных соединений, образующихся в результате фотоокисления бензальдегида, изопропилбензола, пинена и мирцена*.

Установка для фотоокисления

Фотоокисление органических соединений под действием ультрафиолетового света проводилось на установке, изображенной на рис. 1

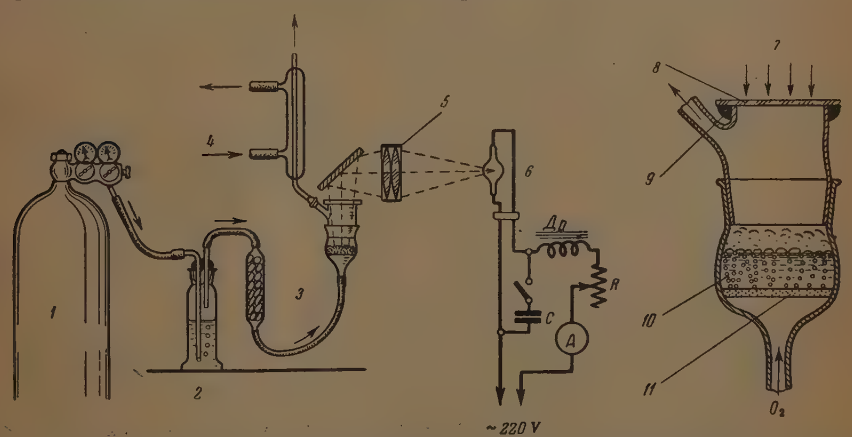


Рис. 1. Схема установки для фотоокисления. Справа — реакционный сосуд. *1* — баллон с кислородом; *2* — концентрированная H_2SO_4; *3* — плавленый $CaCl_2$; *4* — холодная вода; *5* — кварцевый конденсор; *6* — лампа СВДШ-250; *7* — освещение ультрафиолетовым светом; *8* — кварцевое окошко; *9* — сургуч; *10* — окисляемое вещество; *11* — перегородка из пористого стекла

Реакционный сосуд был изготовлен на основе пористого стеклянного фильтра, к которому была пришлифована крышка с кварцевым окошком и боковой трубкой,

* Авторы выражают благодарность проф. ЛГУ Г. В. Пигулевскому за предоставление мирцена.

соединенной с обратным холодильником. Снизу в реакционный сосуд поступал из баллона осушенный концентрированной серной кислотой и плавленым хлористым кальцием кислород, сверху через кварцевое окошко на реакционную смесь падал фокусируемый кварцевым конденсором пучок света от ртутной лампы высокого давления СВДШ-250. Окисляемая жидкость (или раствор) заливалась в реакционный сосуд сверху, а поступающий снизу под некоторым давлением кислород препятствовал ее просачиванию через фильтр и образовывал во всей массе жидкости большое количество мелких пузырьков. Пузырьки кислорода вспенивали поверхность жидкости, создавая, таким образом, наиболее благоприятные условия для фотоокисления.

На этой установке было проведено фотоокисление нескольких органических соединений — бензальдегида, изопропилбензола, этилбензола и толуола, пинена и мирцена — в следующих условиях, общих для всех соединений:

Средняя скорость пропускания кислорода около 0,1 л/мин.

Сила тока в цепи лампы СВДШ-2504,0 А.

Температура во время окисления 1618°С.

Время пропускания кислорода с одновременным освещением 15,0 час.*

Количество окисляемого вещества 10,0 см^3.

Фотоокисление бензальдегида

Предварительные опыты с чистым бензальдегидом показали, что образующиеся продукты окисления ввиду их малой растворимости в бензальдегиде приводят очень скоро к кристаллизации смеси. Для получения больших концентраций продуктов окисления был выбран в качестве растворителя четыреххлористый углерод, который не вступает в химическое взаимодействие с бензальдегидом, не имеет сильных полос поглощения в интересующих нас областях инфракрасного спектра (800—10000 см$^{-1}$) и поэтому не мешает спектральному исследованию изменений в структуре бензальдегида в ходе окисления.

Опыты по окислению 25% раствора бензальдегида в четыреххлористом углероде показали, что за 1 час достигается значительное окисление (до 50%) 10 см^3 раствора, причем образующиеся продукты окисления приводят к кристаллизации раствора.

Ряд опытов с применением вместо лампы СВДШ-250 мощной лампы накаливания (3000 W) в качестве источника и различных светофильтров позволили установить, какая область длин волн оказывает эффективное действие на реакцию окисления бензальдегида. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Время окисления	Источник света	Фильтр	Наличие окисления
1 час	СВДШ-250	Без фильтра	Значительное
1 »	» »	$\lambda > 3000$ Å	»
1 »	» »	$\lambda > 4000$ Å	Нет окисления
1 »	Лампа 3000 W	Без фильтра *	Заметное
1 »	» »	$\lambda > 4000$ Å	Нет окисления
1 »	Без освещения	—	» »

* В этом случае применялся водяной фильтр (слой воды в 100 мм) для поглощения инфракрасной части излучения лампы накаливания.

Окисленный кристаллизовавшийся раствор слегка подогревался (до 30—40°С) для растворения кристаллов, при этом он приобретал достаточную прозрачность для получения его инфракрасных спектров поглощения. Инфракрасные спектры в области 700—4000 см$^{-1}$ измерялись на спектрофотометре Бекмана, в области 5500—10000 см$^{-1}$ на автоматическом, регистрирующем пятипризменном стеклянном монохроматоре системы А. Н. Теренина и Н. Г. Ярославского [2].

На рис. 2 дано сравнение инфракрасных спектров окисленного раствора бензальдегида в CCl_4 с неокисленным (кривые *2* и *1* соответственно). Кривая *3* здесь получена дифференциальным методом [2], прибор в этом

* Исключением являются бензальдегид и мирцен, которые заметно окисляются в этих условиях за 1 час и 4 часа соответственно.

случае регистрирует лишь различия в поглощении двух образцов раствора. Спектральные изменения в результате окисления сводятся к следующему:

а) исчезает полоса 7940 $см^{-1}$ — второй обертон валентного колебания группы $CH_{ал}$; б) появляется новая полоса 6920 $см^{-1}$ — первый обертон валентного колебания O—H; в) появляется полоса 6250 $см^{-1}$ — первый обертон водородной связи OH...O; г) значительно уменьшается полоса 5650 $см^{-1}$ — первый обертон $CH_{ал}$; д) появляется полоса 875 $см^{-1}$ — основная частота валентного колебания O—O; е) не изменяются при окислении

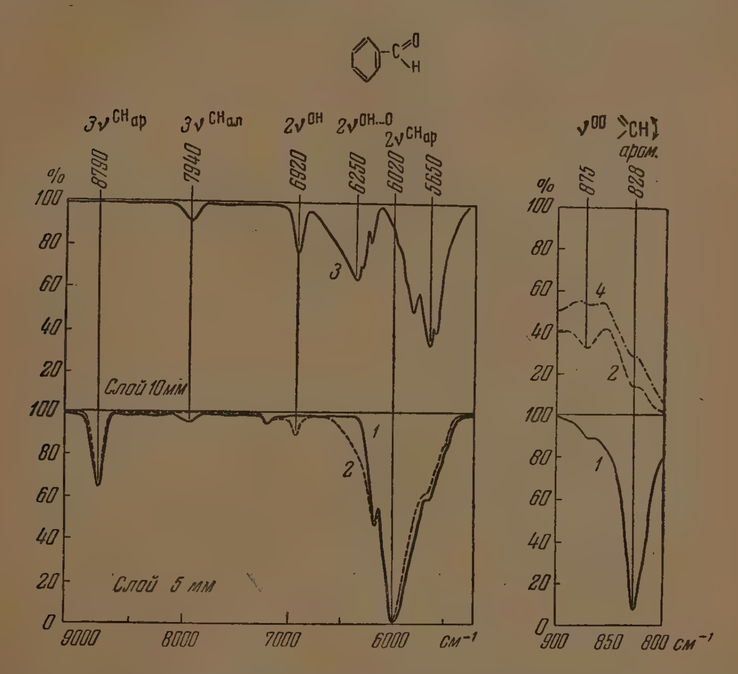


Рис. 2. Инфракрасные спектры раствора бензальдегида в CCl_4. *1* — до окисления; *2* — после окисления; *3* — дифференциальная кривая сравнения окисленного и неокисленного растворов; *4* — спустя 24 часа после окисления.

Примечание. Участок кривой *1* в области 800—900 $см^{-1}$ получен для жидкого бензальдегида, а не раствора

полосы, принадлежащие бензольному кольцу (например, 8790, 6020, 3090 $см^{-1}$) и карбонильной группе C = O (у 1700 $см^{-1}$). Последняя лишь немного смещается в сторону меньших частот (от 1715 к 1680 $см^{-1}$) (рис. 3).

Все эти изменения однозначно указывают на то, что алифатическая группа CH замещается на перекисную группу O—O—H с образованием водородной связи с группой C = O, причем эта гидроперекись неустойчива в условиях опыта и вскоре распадается с образованием бензойной кислоты. На это указывает кривая *4* на рис. 2, полученная для окисленного раствора спустя 24 часа: полоса 875 $см^{-1}$(O—O) здесь отсутствует. Кривые на рис. 3 также подтверждают этот вывод — спектр фотоокисленного бензальдегида представляет собой в конечном счете полный набор частот, характерный для смеси бензальдегида и бензойной кислоты.

А. Н. Терениным [3] была предложена следующая схема фотоокисления бензальдегида кислородом. Молекула бензальдегида, поглотившая квант

ультрафиолетового света, переходит в реакционноспособное (бирадикальное) состояние и присоединяет молекулу кислорода с образованием активной промежуточной перекиси, которая при столкновении с нормальной (невозбужденной) молекулой бензальдегида превращается в гидро-

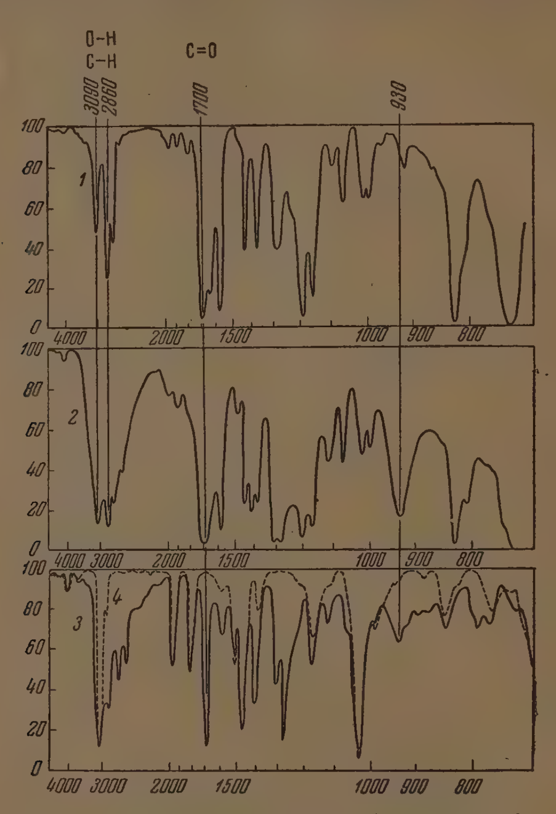


Рис. 3. *1* — инфракрасные спектры бензальдегида, *2*— фотоокисленного бензальдегида после 24-час. стояния, *3*—раствора бензойной кислоты в бензоле и *4*—бензола

перекись с одновременным образованием возбужденной молекулы бензальдегида, развивая дальше цепную реакцию по схеме:

$$Ph - C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} + h\nu \rightarrow Ph - \overset{}{C}^{\circ}\begin{matrix} \diagup O^{\bullet} \\ \diagdown H \end{matrix} \quad (1)$$

$$Ph - C^{\circ}\begin{matrix} \diagup O^{\bullet} \\ \diagdown H \end{matrix} + {}^{\bullet}O_2{}^{\bullet} \rightarrow Ph - \underset{\overset{\bullet}{O_2}\bullet}{C^{\circ}}\begin{matrix} \diagup O^{\bullet} \\ \diagdown H \end{matrix} \quad (2)$$

$$Ph - \underset{\overset{\bullet}{O_2}\bullet}{C^{\circ}}\begin{matrix} \diagup O^{\bullet} \\ \diagdown H \end{matrix} + Ph - C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} \rightarrow Ph - C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OOH \end{matrix} + Ph - C^{\circ}\begin{matrix} \diagup O^{\bullet} \\ \diagdown H \end{matrix} \quad (3)$$

(кружками ○ и ● обозначены неспаренные электроны с противоположно направленными спинами; символом Ph —фенил).

Реальность этапа (1) данной схемы подтверждается рассмотрением спектров поглощения и испускания бензальдегида [4]. Пары бензальдегида, а также его растворы при — 180° С дают в видимой области дискретный спектр испускания (флуоресценции), в котором выявляется характерная частота колебаний карбонильной группы C = O 1730 см$^{-1}$ принадлежащая основному состоянию молекулы (в инфракрасном спектре жидкости — 1710 см$^{-1}$). Если бы в возбужденной молекуле бензальдегида двойная связь в группе C = O сохранялась, то спектр поглощения паров бензальдегида в ультрафиолетовой области, так же как и спектр испускания, должен был бы дать нам частоту, близкую к 1730 см$^{-1}$. В действительности же в спектре поглощения паров бензальдегида можно найти лишь частоты 200, 950, 1200 и 1309 см$^{-1}$, из которых первые две принадлежат фенилу, а последние — частоте колебания карбонильной группы в возбужденном состоянии [5]. Если принять во внимание, что частоты колебаний группы C — O в спиртах, эфирах и кислотах обычно имеют значения 1100—1300 см$^{-1}$ [6], то возбужденную карбонильную группу, имеющую частоты 1200 и 1309 см$^{-1}$, можно отождествить с группой C = O с разомкнутой π-связью, как это и изображено в схеме [этап (1)]. Таким образом колебательная структура бензальдегида (его поглощения и испускания в широкой области) подтверждает образование бирадикала при взаимодействии с квантом ультрафиолетового света. Такой бирадикал, присоединяя молекулу O_2 (имеющую два неспаренных электрона с одинаковыми спинами), образует лабильную промежуточную перекись (мольоксид) и развивает далее цепную реакцию с квантовым выходом 10 000 молекул на квант [7]. Размыкание связи в карбонильной группе C = O молекулы бензальдегида [этап (3)] происходит за счет энергии образования π-связи C = O и связи O — O — H в гидроперекиси. Гидроперекись, в свою очередь, легко вступает при освещении ультрафиолетовым светом во взаимодействие с находящимися в избытке молекулами бензальдегида, образуя оксиперекись бензальдегида [8]:

$$\mathrm{Ph-C}\!\begin{smallmatrix}\nearrow\!\!\!\nearrow \mathrm{O}\\ \searrow \mathrm{O-O-H}\end{smallmatrix} + \mathrm{Ph-C}\!\begin{smallmatrix}\nearrow\!\!\!\nearrow \mathrm{O}\\ \searrow \mathrm{H}\end{smallmatrix} \rightarrow \mathrm{Ph-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O-\underset{\underset{HO}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-Ph}. \quad (4)$$

Концентрация гидроперекиси таким образом понижается, и мы поэтому не наблюдаем в инфракрасном спектре смеси полосы 837 см$^{-1}$, характерной для гидроперекисной цепочки C — O — O — H [1], в то время как полоса 875 см$^{-1}$ группы O — O, обычно менее интенсивная, чем полоса 837 см$^{-1}$, наблюдается вполне отчетливо.

Распад оксиперекиси по суммарной реакции:

$$\mathrm{Ph-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O-\underset{\underset{HO}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-Ph} \rightarrow 2\mathrm{Ph-C}\!\begin{smallmatrix}\nearrow\!\!\!\nearrow \mathrm{O}\\ \searrow \mathrm{OH}\end{smallmatrix}, \quad (5)$$

дает конечный продукт — бензойную кислоту, накопление которой при фотоокислении приводит к кристаллизации смеси.

Отметим, что вообще оксиперекись бензальдегида является соединением менее устойчивым, чем гидроперекись бензальдегида, и распадается самопроизвольно [8].

Фотоокисление производных бензола

Проведенное на той же установке фотоокисление производных бензола — толуола, этилбензола и изопропилбензола — показало, что за 15 час. в этих условиях заметно окисляется лишь изопропилбензол,

спектр которого после окисления отличается от спектра исходного продукта, причем все изменения в спектре легко объясняются, если предположить, что при фотоокислении образуется гидроперекись изопропилбензола (рис. 4).

Кривые, полученные для этих соединений дифференциальным методом в обертонной области спектра, действительно показывают, что толуол

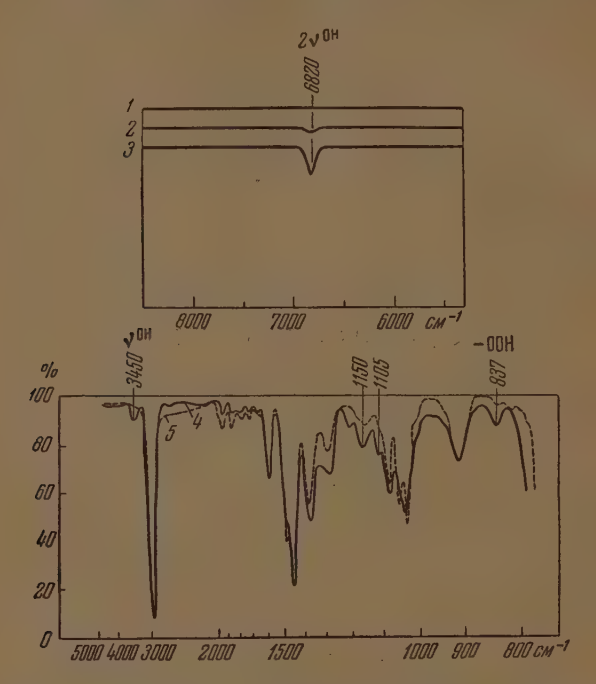


Рис. 4. Фотоокисление производных бензола. *1*, *2*, *3* — дифференциальные кривые для толуола, этилбензола и изопропилбензола (сравнение образцов до и после окисления), *4* — инфракрасный спектр окисленного изопропилбензола, *5* — инфракрасный спектр неокисленного изопропилбензола

практически не окисляется (кривая *1*), этилбензол почти не окисляется (кривая *2*), а изопропилбензол окисляется уже вполне заметно (кривая *3* имеет четко выраженное отклонение у 6820 $см^{-1}$) *. Сравнивая спектры изопропилбензола до и после окисления (кривые *4* и *5* соответственно) и сводя результаты в табл. 2, можно убедиться, что действительно при фотоокислении образуется гидроперекись, так как все изменения в спектре изопропилбензола происходят в сторону образования указанной нами группы частот, характерной как вообще для гидроперекисей, так и для гидроперекиси изопропилбензола в частности.

Концентрация гидроперекиси очень невелика, так как для более или менее полного окисления изопропилбензола нужно барботировать через него кислород в течение 100 час. при 80—83° [4].

---

* Отметим, что при контрольных опытах по темновому окислению такого отклонения не было обнаружено.

Таблица 2

Аналогичные частоты в см⁻¹					
В спектре фотоокисленного изопропилбензола		В спектре чистого изопропилбензола		В спектре гидроперекиси изопропилбензола	
837	очень слабая	Нет		837	сильная
Нет		Нет		881	слабая
Нет		1045	средняя	Нет	
1075	средняя	1080	»	1075	средняя
1105	»	1105	очень слабая	1105	»
1150	слабая	1150	»	1150	сильная
3450	очень слабая	Нет		3450	»
6830	»	»		6740	»

Фотоокисление пинена и мирцена

Пиненовая фракция, представляющая собой смесь α- и β-пинена, и мирцен имеют следующие структурные формулы:

α-пинен β-пинен мирцен

Фотоокисление пиненовой фракции в описанных выше условиях приводит к спектральным изменениям, иллюстрируемым рис. 5.

На присутствие гидроперекисей здесь в первую очередь указывают полосы 844 $см^{-1}$ (OOH), 3390 $см^{-1}$ (OH) и 6410 $см^{-1}$ (2 ν OH), причем последняя полоса широкая и смещена от своего обычного положения (у 6900 $см^{-1}$), что объясняется образованием сильной водородной связи. Полоса 1695 $см^{-1}$ (C = O) здесь, очевидно, принадлежит продуктам разложения гидроперекисей, появление же полосы 722 $см^{-1}$ пока не находит объяснения. Возможно, что оно связано с некоторыми изменениями структуры молекул. [На это указывает и изменение поглощения во втором обертоне CH (8220 и 8650 $см^{-1}$). Эти изменения не нашли своего отражения в первом обертоне CH (у 6000 $см^{-1}$) лишь из-за малой чувствительности прибора в этой области и сильного поглощения образцов.]

Наш вывод об образовании гидроперекисей и карбонилсодержащих соединений при фотоокислении пиненовой фракции находится в согласии с результатами иностранной работы [9], где дается следующая схема фотоокисления α- и β-пинена:

$$\xrightarrow[O_2]{h\nu} \longrightarrow \quad + H_2O \qquad (6)$$

$$\text{пинен (CH}_2\text{=C, CH}_2\text{, CH, C(CH}_3)_2\text{, CH}_2\text{, CH}_2\text{, CH)} \xrightarrow[O_2]{h\nu} \text{CH}_2\text{—OOH, C, CH, CH, C(CH}_3)_2\text{, CH}_2\text{, CH}_2\text{, CH} \qquad (7)$$

При фотоокислении мирцена уже через 4 часа в его инфракрасном спектре появляются три полосы поглощения: 833, 1710 и 3500 см$^{-1}$,

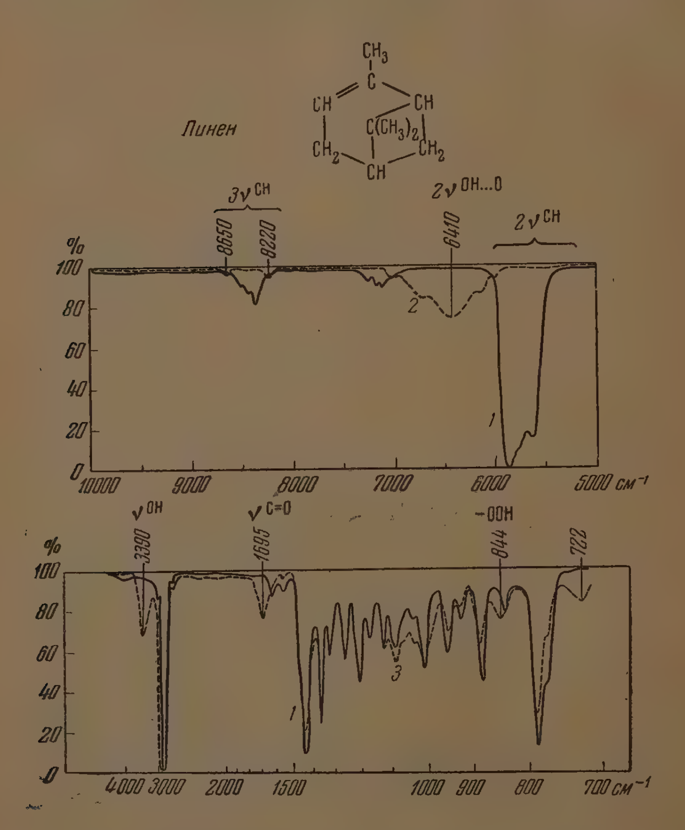


Рис. 5. Фотоокисление пинена. *1* — инфракрасный спектр пинена, *2* — дифференциальная кривая, *3* — инфракрасный спектр окисленного пинена

причем при дальнейшем фотоокислении в течение 6 час. последние две из них увеличиваются по интенсивности, а полоса мирцена 1587 см$^{-1}$ полностью пропадает (рис. 6). Здесь, как и в случае фотоокисления пиненовой фракции, две полосы 833 и 3500 см$^{-1}$ свидетельствуют об образовании гидроперекиси, а полоса 1710 см$^{-1}$ указывает на присутствие

соединений, содержащих группу С = О. По аналогии со схемами (6) и (7) можно предложить следующую схему фотоокисления мирцена:

$$CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_2-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_3}{C}=CH_2 \xrightarrow[O_2]{h\nu} CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_2-CH_2-CH(OOH)-C(CH_3)=CH_2}{C}=CH_2 \rightarrow CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_2-CH_2-C(=O)-C(CH_3)=CH_2}{C}=CH_2 + H_2O \qquad (8)$$

Сравнивая инфракрасные спектры, приведенные на рис. 5 и 6, можно видеть, что при фотоокислении пинена полоса групп ОН 3390 см$^{-1}$ более интенсивна, чем полоса С = О 1710 см$^{-1}$. Кроме того, при фотоокислении пинена появляется широкая полоса поглощения с максимумом у 6410 см$^{-1}$, которая соответствует колебаниям групп ОН, возмущенным сильной водородной связью с группами С = О; в случае же мирцена эта полоса менее интенсивна и широка, и максимум ее находится у 6900 см$^{-1}$— водородная связь слабая, несмотря на сравнительно большое количество групп С = О. Следовательно, при фотоокислении мирцена образуется малоустойчивая гидроперекись, концентрация ее невелика, и она быстро распадается с образованием карбонилсодержащих соединений и воды (поглощению последней частично могут быть приписаны полосы 3500 и 6900 см$^{-1}$).

Если предположить, что частота 1587 см$^{-1}$ принадлежит двойным связям С = С, колебание которых обычно имеет частоту порядка 1600 см$^{-1}$ [6], то ее полное исчезновение после 6 час. окисления говорит о том, что мирцен претерпевает более значительные изменения и схема (8) описывает лишь начальную стадию фотоокисления, которое в дальнейшем идет глубже, приводя к насыщению всех двойных связей С = С.

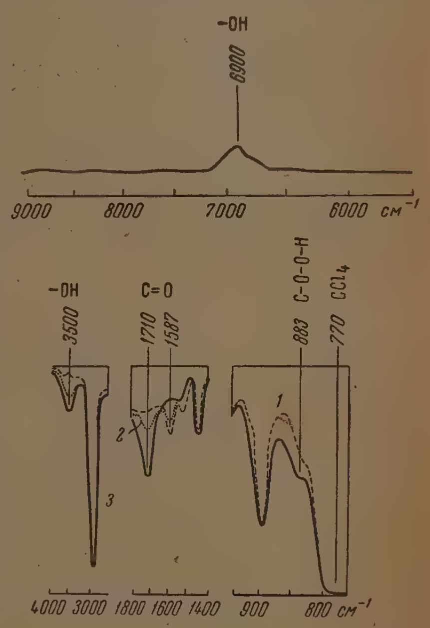


Рис. 6. Вверху: дифференциальная кривая сравнения поглощения мирцена до и после фотоокисления в близкой инфракрасной области; внизу: изменения в инфракрасном спектре мирцена при фотоокислении, *1* — до окисления, *2* — 4 часа окисления, *3*—6 час. окисления

Настоящая работа проводилась под непосредственным руководством акад. А. Н. Теренина, которому авторы выражают глубокую благодарность.

Выводы

На примере применения метода инфракрасных спектров к обнаружению промежуточных продуктов реакции фотоокисления бензальдегида, изопропилбензола, пинена и мирцена показано, что при исследовании химических реакций можно по изменениям инфракрасного спектра реакционной

смеси судить об изменениях структуры молекул в ходе реакции и обнаруживать промежуточные продукты — гидроперекиси — по появлению в инфракрасном спектре характерного для них набора частот.

Данные настоящей работы еще раз доказывают образование гидроперекисей при фотоокислении указанных соединений.

Поступила 22. V. 1952
После переработки
2. II. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Карякин, В. А. Никитин и К. И. Иванов, Журн. физ. химии, 27, 1860, 1953.
2. А. Н. Теренин и Н. Г. Ярославский, Acta phys.-chim. URSS, 17, 240, 1942; Изв. АН СССР, 9, 203, 1945; Н. Г. Ярославский, Вестн. ЛГУ, № 3, 55, 1950.
3. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1947, стр. 143.
4. А. Н. Теренин, Acta phys.-chim. URSS, 12, 617, 1940.
5. Almasy, Journ. Chem. Phys., 30, 528, 634, 713, 1933; А. Н. Теренин, Acta phys. polonica, 5, 229, 1936.
6. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, ГИТТЛ, М.— Л., 1949.
7. H. L. J. Bäckstrom, Journ. Am. Chem. Soc., 49, 1460, 1927.
8. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, Гостоптехиздат, М.— Л., 1949.
9. G. O. Schenck, Angew. Chem., 64, № 1, 12, 1952.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ТИАНТРЕНА ФЕНИЛЦИКЛОГЕКСИЛСУЛЬФИДА И 2,5-ДИМЕТИЛТИОФЕНА

М. В. Шишкина

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования спектров комбинационного рассеяния тиантрена (дифенилендисульфида, $C_{12}H_8S_2$), фенилциклогексилсульфида ($C_{12}H_{10}S$) и 2,5-диметилтиофена (C_6H_8S).

Исследованные вещества были синтезированы М. Г. Руденко в лаборатории акад. А. В. Топчиева Института нефти АН СССР*.

Съемка спектров комбинационного рассеяния производилась на стеклянном трехпризменном спектрографе ИСП-51 со средней камерой ($F = 27$ см). Ширина щели при съемке составляла 0,05 мм. Спектры возбуждались синей линией ртути (4358 Å). Положение линий определялось на горизонтальном компараторе ИЗА-2 с точностью отсчета 0,001 мм. Значения частот рассчитывались по формуле Гартмана, преобразованной П. А. Бажулиным. Частоты определялись с точностью до 3 $см^{-1}$. Интенсивности линий в спектрах тиантрена и 2,5-диметилтиофена оценивались по высоте максимумов на микрофотограммах. Интенсивность линий в спектре фенилциклогексилсульфида оценивалась визуально. Определение интенсивности линий в «циклогексановой» шкале (в которой интенсивность линии циклогексана с частотой 802 $см^{-1}$ принята за 250) не могло быть сделано вследствие того, что фенилциклогексилсульфид и 2,5-диметилтиофен имелись в весьма малых количествах.

Обозначения линий: р — резкая, ш — широкая, д — диффузная, дв — двойная, ф — линия расположена на сильном сплошном фоне.

Тиантрен был получен действием хлористого алюминия на смесь бензола с полухлористой серой:

Т. пл. 156—157° С, т. кип. 214° С при 15 мм рт. ст. $\Delta\nu$: 266 (1, д), 286 (1, д), 356 (1, д), 384 (3), 580 (4, ш), 596 (3, ш), 618 (3, ш), 664 (4, ш), 701 (3, ш), 933 (2), 971 (2), 1002 (3), 1030 (9), 1103 (3), 1125 (7), 1280 (8), 1569 (13, ш), 2451 (9, ш), 2491 (17), 3045 (25, р), 3062 (20), 3124 (23).

Тиантрен снимался в растворе четыреххлористого углерода.

Фенилциклогексилсульфид, впервые синтезированный М. Г. Руденко, получался действием циклогексилбромида на свинцовые соли тиофенола:

Т. кип. 277,5—279,0° С, $d_4^{20} = 1{,}0411$ г/см³, $n_D^{20} = 1{,}5715$. $\Delta\nu$: 998 (1), 1123 (1), 1153 (1), 1183 (1), 1216 (1), 1267 (2), 1303 (1), 1345 (2, ш), 1393 (1, д), 1441 (1), 1582 (4), 2854 (5, р), 2880 (1, ф), 2922 (2, ф), 2941 (6, дв, ф), 3058 (4, ф).

Спектр фенилциклогексилсульфида имел значительный сплошной фон, вследствие чего с достоверностью можно было измерить лишь самые интенсивные линии.

2, 5-Диметилтиофен был получен действием пятисернистого фосфора на ацетонилацетон:

Т. кип. 136—137° С, $d_4^{20} = 0{,}9806$ г/см³, $n_D^{20} = 1{,}5112$. $\Delta\nu$: 254 (2), 289 (3), 342 (5), 493 (6), 671 (12), 723 (7), 949 (4), 967 (2), 990 (2), 1021 (1, д), 1044 (3), 1152 (4), 1162 (1, р), 1176 (1), 1229 (4), 1330 (6, ш), 1352 (2), 1378 (8), 1438 (6, ш), 1450 (5, ш), 1495 (14), 2739 (6, ш, ф), 2782 (30, ф), 2860 (18, ф), 2880 (8, ф), 2919 (29, ф), 2943 (17, д), 2971 (14, ф), 3068 (23, ш).

* Пользуюсь случаем выразить М. Г. Руденко благодарность за предоставление образцов для исследования и их основных характеристик.

Таблица 1

Тиантрен	Бензол	Ортоксилол	Дифениленсульфид
S S		—C —C	S
		179(202)	
		257(109)	210
266(1,д)			
286(1,д)			275
		333(2,ш)	
356(1,д)			
384(3)			
	405(0,ш)		407
		434(2,ш)	
		506(70)	493
		582(213)	
580(4,ш)			
596(3,ш)			
618(3,ш)	607(117)		
664(4,ш)			
	609(0)		695
701(3,ш)		735(588)	
	827(0)		
	850(30)		
		862(8)	
933(2)		931(5)	
971(2)	979(1)		
	984(3)	986(40)	
1002(3)	992(1270)		
	999(3)		1019
		1022(0)	
1030(9)		1052(277)	1063
1103(3)			
1125(7)			1128
		1159(30)	1156
	1178(110)		1196
		1223(219)	1233
1285(8)		1290(5)	1303
			1310
		1372(10)	
	1405(3)	1384(78)	
		1415(3)	
		1448(28,ш)	
		1460(5,ш)	
			1470
1569(13,ш)			1533
	1586(69)	1583(37)	1592
	1606(42)	1609(64)	
2451(9,ш)			
2491(17)			
	2616(2)		
		2732(10)	
		2860(20)	
		2878(20)	
	2951(30)		
3045(25,р)	3047(170)	3045(85)	
3062(20)	3062(424)		
		3079(30)	
3124(23)			

Сравнение спектра тиантрена со спектрами бензола, ортоксилола [2] и дифениленсульфида [3] показывает (табл. 1), что в молекуле тиантрена остаются неизменными основные колебания бензольного кольца:

Таблица 2

2,5-Диметилтиофен	2,5-Дибромтиофен	Тиофен
C S C	Br S Br	S
	132(3)	
	238(3,5)	
254(2)	257(1)	
289(3)		
342(5)		
		446(1)
493(6)		
		602(3)
	654(4)	
671(12)		691(0,5)
	704(1,5)	
732(7)		
		743(1,5)
		830(6,5)
949(4)		
967(2)		
990(2)	992(1)	
1021(1,д)		
		1030(5)
1044(3)	1047(1)	
		1076(4,5)
1152(4)		
1162(1,р)		
1176(1)		
1229(4)		
	1305(3)	
1352(2)		1356(4,5)
1378(8)		
	1409(6,5)	1404(6)
1450(5,ш)		
1495(14)		
2739(6,ш,ф)		
2782(30,ф)		
2860(18,ф)		
2880(8,ф)		
2919(29,ф)		
2943(17,д)		
2971(14,ф)		
3068(23,ш)		
		3081(2)
	3104(0,5)	3113(2,5)

607, 992, 3047, 3062. Кроме того, тиантрен имеет несколько частот, общих с частотами ортоксилола (226, 580, 933, 1030, 1280), и одну частоту, 1125, общую с дифениленсульфидом. Молекула тиантрена имеет также две частоты (664 и 701), которые являются характеристическими для связи C — S [1].

Таким образом молекуле тиантрена присущи специфические колебания ароматического кольца, двузамещенного бензола и колебания C — S связи. К сожалению, не имеется данных по спектрам комбинационного рассеяния для других ароматических дисульфидов, с которыми можно было бы сравнить спектр тиантрена и установить характеристические частоты, свойственные ароматическим дисульфидам аналогичного строения.

Таблица 3

Фенилциклогексилсульфид	Дифенилсульфид	Фенилметилсульфид	Фенилэтилсульфид
S	S	S—C	S—C—C
	187	181(3)	
	216	210(1)	204(1)
	270		
		293(0,5)	
			320(3,ш)
		328(6)	
			365(0,5)
	410	415(3)	416(1)
	516		
	614	615(4)	614(3)
			653(4)
	692	689(8)	695(3)
		830(0,5)	831(0)
998(1)	999	996(15)	995(12)
	1023		1023(4)
			1049(0)
			1089(8)
	1081		
	1092		
		1106(5)	
			1116(0)
1123(1)			
1155(1)	1153	1154(6)	1154(3)
1183(1)	1180	1182(3)	1178(1)
1216(1)			
1267(2)		1267(2)	1273(1)
1303(1)			
	1327	1321(1,ш)	1331(0)
1345(2)			
1393(1)			1378(0,5)
1441(1)	1440	1435(4)	1437(2,ш)
	1475		
1582(4)	1580	1578(12)	1582(8,ш)
2854(5)			
2880(1)			2873(1)
2922(2)		2919(3)	2927(1)
2941(6)			
		2992(2)	
3058(4)	3057	3055(4)	3052(4,ш)

Сравнение спектра 2,5-диметилтиофена со спектром 2,5-дибромтиофена и тиофена [4] показывает (табл. 2), что замещающие группы чрезвычайно сильно изменяют колебания тиофенового кольца: у 2,5-диметилтиофена имеется лишь одна частота 1352, общая с тиофеном, а у 2,5-дибромтиофена—общая частота 1409. Сходство спектров 2,5-диметилтиофена и 2,5-дибромтиофена большее—здесь имеется уже три общих частоты 254, 990 и 1044.

Из сопоставления спектра фенилциклогексилсульфида со спектрами дифенилсульфида [3] (табл. 3). Фенилметилсульфида и фенилэтилсульфида [5] видно, что имеется ряд общих частот: 999, 1155, 1267, 1440,

1582, 2880, 2922, 3058, характеризующих, повидимому, общий для этих молекул элемент (бензольное кольцо с S).

Исследование спектров комбинационного рассеяния тиантрена, фенилциклогексилсульфида и 2,5-диметилтиофена произведено впервые.*

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность М. М. Кусакову за неизменное внимание к работе.

Выводы

1. Исследованы спектры комбинационного рассеяния тиантрена в растворе четыреххлористого углерода, финилциклогексилсульфида и 2,5-диметилтиофена.

2. Спектры фенилциклогексилсульфида и 2,5-диметилтиофена измерены впервые.

Академия наук СССР
Институт нефти
Москва

Поступила
5. II. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания 'молекул, т. 2, Гостехиздат, 1947, стр. 415.
2 П. А. Бажулин, С. А. Ухолин, А. Л. Либерман, С. С. Новиков, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 501, 1950.
3. P. Doncelot, M. Chaix, C. R. **201**, 501, 1935; **202**, 851, 1936.
4. G. B. Bonino, R. Manzoni-Ansidei, Zs. f. phys. Chem., B. 25, 327, 1934.
5. L. Kahovec, A. W. Reitz, M. Chem., **69**, 363, 1936.
6. Mukerji Banarzi. Niovolim. 9, 699, 1952.

* Примечание при корректуре. Во время публикации этой статьи появилась работа [6], в которой приводятся комбинационные частоты для тиантрена в различных растворителях.

ДИСКУССИЯ

ОТ РЕДАКЦИИ

Редакцией Журнала Физической химии получены заметки С. Е. Бреслера и К. В. Чмутова, в которых продолжается дискуссия этих авторов по поводу статьи К. В. Чмутова, напечатанной в ДАН, 69, 223, 1949. В присланных заметках никаких данных или соображений, новых по сравнению с изложенным в статье С. Е. Бреслера (Журнал Технической физики, 21, 1061, 1951) и в ответе К. В. Чмутова (Журнал Физической химии, 26, 451, 1952), не имеется. Наличие минимума на кривой температурной зависимости коэффициента диффузии ряда полимеров, найденное К. В. Чмутовым и оспариваемое С. Е. Бреслером, может быть объяснено температурным изменением жидкости цепей полимера при условии правильного проведения опытов.

Поэтому окончательное суждение о правильности экспериментальных данных К. В. Чмутова может быть сделано только на основании новых более обширных измерений, проведенных с учетом экспериментальных предосторожностей. До выполнения этих исследований дальнейшее обсуждение вопроса редакция Журнала Физической химии считает не целесообразным.

РОЛЬ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ В ЦЕПНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Л. И. Комарова

Исследования последних лет показали, что большинство химических реакций в газовой и жидкой фазах протекают по цепному механизму. Широкое использование в технике цепных химических реакций вызывает необходимость выявления основных закономерностей, определяющих кинетику данных процессов. Оживленная дискуссия по данному вопросу, развернутая на страницах научных журналов, достаточно ярко свидетельствует о напряженной работе исследователей над разрешением данной проблемы.

Положительным моментом данной дискуссии уже явилось то, что в результате обмена мнениями был восстановлен приоритет Н. А. Шилова [1] в создании теории сопряженных реакций, протекающих с самоускорением, а также приоритет Д. В. Алексеева [2] в создании цепной теории горения с учетом диффузии и роли радикалов в ходе цепных реакций. Таким образом в ходе дискуссии выявилось, что цепная теория создавалась многими учеными на основе учета огромного опытного материала, да и в настоящее время она продолжает обогащаться новыми фактами, позволяющими более правильно понимать механизм самоускорения цепных реакций.

Вторым положительным моментом данной дискуссии явилось выявление ряда существенных недостатков, допущенных в книгах и статьях, посвященных теории цепных процессов. Так, Н. С. Акулов [3] указал на существенные недостатки в работах Н. Н. Семенова, которые признал и сам автор. В свою очередь, Н. Н. Семенов [4] дал развернутую критику теории автогенезиса Н. С. Акулова.

Таким образом дискуссия выявила два основных направления в трактовке цепных процессов, из которых первое направление возглавляется Н. Н. Семеновым, второе — Н. С. Акуловым.

Однако при ближайшем рассмотрении этих двух направлений оказывается, что разница во взглядах обоих авторов не столь велика, как это может показаться с самого начала. Это можно видеть хотя бы из того, что Н. С. Акулов касается в дискуссионой статье не столько существа вопроса, сколько того, что Н. Н. Семенов и его ученики используют уравнения Н. С. Акулова, не указывая первоисточников.

Основным недостатком теории Н. Н. Семенова является предположение о том, что система, в которой протекает цепная химическая реакция, является чем-то однород-

ным. В этой системе отсутствует какое-либо движение, кроме теплового движения частиц, обуславливающих медленную диффузию активных частиц.

В действительности же система, в которой протекает цепная химическая реакция, никогда не бывает однородной. В силу различного удельного веса исходных веществ и продуктов реакции в момент образования в системе неизбежно возникает конвекция, оказывающая существенное влияние на дальнейший ход реакции. Важную роль конвекции в развитии цепных химических реакций можно видеть на примере горения. Если мы концентрацию реагирующих веществ в каком-либо участке системы до возникновения реакции обозначим через c_0, а концентрацию реагирующих веществ в этом же участке системы в последующие моменты последовательно обозначим через c_1, c_2, c_3 и т. д., то в результате нарастающей конвекции c_1 будет больше c_0, $c_2 > c_1$, $c_3 > c_2$ и т. д.

Следовательно, в системе наряду с возникновением лавины тепла возникает лавина вещества, которая не только поддерживает, но и усиливает реакцию.

В статье Л. И. Комаровой [5] о книге Д. А. Франка-Каменецкого «Диффузия и теплопередача в химической кинетике» уже было указано на естественную конвекцию, как на фактор самоускорения процесса горения и других цепных экзотермических реакций.

Однако в дискуссионной статье Н. Н. Семенов продолжает отстаивать свою теорию теплового взрыва, согласно которой причиной самовоспламенения является выделение тепла, при котором быстрый рост скорости реакции определяется лишь тепловыделением и температурной зависимостью скорости реакции. Несомненно, что температура является важным фактором, способствующим протеканию химической реакции. Однако выделение тепла при химическом превращении веществ неизбежно порождает конвекцию, которая является не только следствием реакции, но и важным фактором, обуславливающим дальнейшее протекание реакции. Если мы уничтожим конвекцию, процесс горения тотчас прекратится из-за недостатка реагирующих веществ в данном объеме системы в данный момент.

Отсюда следует, что тепло, выделяемое реакцией, играет двоякую роль: с одной стороны, оно способствует реакции в силу нагрева; с другой стороны, оно способствует реакции в силу подтягивания реагирующих веществ из отдаленных участков системы в сферу реакции. Таким образом чисто теплового воспламенения быть не может, ибо оно всегда протекает при непосредственном участии лавины реагирующих веществ, чего Н. Н. Семенов совершенно не учитывает.

Высокий температурный коэффициент химической реакции является также результатом воздействия двух факторов: действия температуры и естественной конвекции, приводящей к повышению концентрации реагирующих веществ в сфере реакции.

Таким образом каждое ускорение реакции, в том числе и самоускорение цепных реакций, протекает при действии закона действия масс. Лавина вещества, врываясь в сферу реакции, создает высокую концентрацию реагирующих веществ в данном участке среды, что ведет к дальнейшему ускорению реакции. Следовательно, местное повышение концентрации реагирующих веществ в сфере реакции может происходить не только под непосредственным воздействием внешних факторов (перемешивания, повышения давления, прохождения звуковой или ударной волны), но и под влиянием конвекции, естественно, возникающей в результате реакции.

Для периода индукции весьма существенна и характерна медленная перегруппировка молекул под влиянием конвекции, возникающей в результате тихой реакции. Постепенное подтягивание реагирующих веществ из отдаленных участков системы в область реакции, в конце концов, приводит к значительному повышению концентрации реагирующих веществ в этой зоне, что и следует полагать основной причиной возникновения видимой реакции.

Действительно, уже в работе Н. А. Шилова было отмечено, что ускорение реакции зависит от нарастания количества продуктов реакции. Это как-раз и можно объяснить тем, что при протекании тихой реакции количество продуктов является ничтожным. Это количество может вызвать лишь очень слабую конвекцию, слабо влияющую на ход реакции. При увеличении количества продуктов, образующихся в единицу времени, скорость конвекции повышается, в силу чего повышается и концентрация исходных компонентов в зоне реакции. Все это говорит о том, что система, в которой возникает реакция, перестает быть однородной. Неоднородность среды, в свою очередь, порождает перемещение веществ, которое совершается тем скорее, чем выше скорость реакции. По прошествии короткого отрезка времени в системе уже имеются «концентрационные поля», в которых концентрация реагирующих веществ во много раз больше, чем средняя концентрация веществ в системе до возникновения реакции.

Данное явление ясно можно видеть на опыте при учете скорости диффузионного потока, направленного из объема к сфере реакции.

Говоря о периоде индукции, Н. Н. Семенов совершенно пренебрегает влиянием концентрации веществ на ход реакции, зато подробно касается вопроса о том, что Н. С. Акулов пользуется той же системой уравнений, которой пользовался ранее и сам Н. Н. Семенов.

Рассматривая теорию распространения пламени, Н. Н. Семенов совершенно верно указывает, что все интересные случаи распространения пламени связаны с горячими пламенами, т. е. с резкой неизотермичностью процесса. Однако далее Н. Н. Семенов

указывает, что неизотермичность процесса оказывает важное влияние лишь на нагрев холодного газа от горячей зоны, опять совершенно не учитывая того, что неизотермичность всегда приведет к возникновению конвекции, вовлекающей в реакцию возрастающие порции реагирующих веществ.

Учитывая все вышесказанное, следует признать, что дальнейшая разработка теории цепных процессов не может быть успешной без учета скорости подвода реагентов к сфере реакции. А коль скоро этот подвод, в основном, осуществляется конвекцией, то необходимо цепную теорию строить с учетом влияния конвекции на ход реакции.

Можно высказать гипотезу о том, что и в фотохимических реакциях конвекция также играет существенную роль.

В книге «Теория цепных процессов» Н. С. Акулова [6] имеется глава, носящая название «Методы расчета кинетики цепных реакций без учета диффузии». Это значит, что Н. С. Акулов также считает, что цепная реакция может протекать без конвекции.

Конвекция по Н. С. Акулову является чем-то необязательным для развития цепных химических реакций и, в частности, для развития процесса горения. Между тем конвекция является основным фактором, обуславливающим развитие процесса горения, так как только она обеспечивает необходимую концентрацию реагирующих веществ в данном элементе объема в данный момент. Это накопление исходных компонентов ведет к дальнейшему ускорению реакции до тех пор, пока скорость подвода компонентов постепенно не станет ослабевать.

Н. С. Акулов же считает, что конвекционный поток сглаживает максимумы концентрационных и температурных полей. Н. С. Акулов полагает в начале реакции количество активных частиц в смеси мало, а с течением времени их концентрация увеличивается. Отсюда видно, что Н. С. Акулов в своей теории исходит из того, что концентрация реагирующих веществ в сфере реакции не возрастает под влиянием реакции, а возрастает лишь концентрация активных частиц. Эта концентрация и определяет скорость реакции. В противовес этим представлениям Н. С. Акулова мы полагаем, что скорость реакции определяется прежде всего концентрацией исходных компонентов, которые лавинообразным потоком устремляются в сферу реакции под влиянием конвекции.

Поступила
2. IX. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Шилов. О сопряженных реакциях окисления, М., 1905.
2. Д. В. Алексеев, О взрывном разложении ацетилена, Изв. пед. института им. Шелапутина, М., 1905.
3. Н. А. Акулов, Журн. физ. химии, 26, 1040, 1952.
4. Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 27, 881, 1953.
5. Л. И. Комарова, Журн. физ. химии, 26, 1543, 1952.
6. Н. С. Акулов, Теория цепных процессов, Техтеоретиздат, М.— Л., 1951.

ПО ПОВОДУ СТАТЬИ С. В. ГОРБАЧЕВА «К ТЕОРИИ САМОУСКОРЯЮЩИХСЯ РЕАКЦИЙ» [1]

Р. М. Флид

С. В. Горбачев в статье [1], указывая на приоритет Н. А. Шилова в создании теории самоускоряющихся реакций, предлагает вывод основного уравнения Н. А. Шилова, которое, как известно, записывается следующим образом:

$$\frac{dx}{dz} = k(A - x)(B + x).$$

Автор сравнивает уравнение Н. А. Шилова с уравнением Христиансена и Крамерса, вывод которого также приводится в тексте. Из анализа обоих уравнений С. В. Горбачев делает ряд выводов, которые, по мнению автора, имеют принципиальный характер для теории самоускоряющихся процессов.

Вопросы, затронутые в статье С. В. Горбачевым, представляют несомненный интерес, но я не могу согласиться с заключениями автора статьи, поскольку выводы кинетических уравнений Н. А. Шилова и Христиансена и Крамерса проведены неправильно.

1. На стр. 1504 [1] автор указывает, что для реакции $A \to B$, которая протекает как самоускоряющая, механизм может рассматриваться сочетанием следующих процессов:

$$A + C \to B + C^{**}, \quad (1)$$

$$C^{**} + C \to C^{*} + C, \quad (2)$$

$$C^{*} + A \to B + C^{**}. \quad (3)$$

Скорость первой реакции выразится уравнением

$$-\frac{d[A]}{dz} = k_1 [A][C]. \quad (4)$$

Скорость второй реакции протекает практически мгновенно и доходит до равновесия

$$\frac{C^{**}}{C^{*}} = K_p. \quad (5)$$

Скорость третьего процесса выразится уравнением

$$-\frac{d[A]}{dz} = k_3 [C^{*}][A] = \frac{k_3}{K_p}[A][C^{**}]. \quad (6)$$

Сочетанием уравнений (4) и (6) общее уравнение скорости реакции записывается следующим образом:

$$-\frac{d[A]}{dz} = k_1 [A][C] + \frac{k_3}{K}[A][C^{**}].$$

Принимая, что по уравнению (1) $[C^{**}] = [B]$, автор (стр. 1506) записывает уравнение скорости

$$-\frac{d[A]}{dz} = k_1 [A][C] + \frac{k_3}{K_p}[A][B], \quad (7)$$

которое после ряда преобразований принимает вид уравнения Н. А. Шилова

$$\frac{dx}{dz} = k(A - x)(B + x).$$

Однако при выводе уравнения (7) автором было сделано неверное допущение — будто $[C^{**}] = [B]$.

В действительности $[C^{**}] \neq [B]$.

$[C^{**}]$ появляется в реакциях (1) и (3) и исчезает в реакции (2). Поэтому концентрация

$$[C^{**}] = k_1[A][C] + k_3[C^*][A] - k_2[C^{**}][C], \tag{8}$$

где $k_2[C^{**}][C]$ — выражение скорости реакции второго процесса.

$[C^*]$ появляется во второй реакции и исчезает в третьей

$$[C^*] = k_2[C^{**}][C] - k_3[C^*][A],$$

откуда

$$[C^*] = \frac{k_2[C^{**}][C]}{1 + k_3[A]}. \tag{9}$$

Подставляя значение $[C^*]$ в уравнение (8), получим

$$[C^{**}] = k_1[A][C] + \frac{k_2k_3[A][C][C^{**}]}{1 + k_3[A]} - k_2[C^{**}][C],$$

откуда

$$[C^{**}] = \frac{k_1[A][C](1 + k_3[A])}{1 + k_2[C] + k_3[A]}.$$

Общее же выражение скорости реакции выражается уравнением:

$$-\frac{d[A]}{dz} = k_1[A][C] + k_3[C^*][A] = k_1[A][C] + \frac{k_1k_2k_3[A]^2[C]^2}{1 + k_2[C] + k_3[A]} =$$

$$= \frac{k_1[A][C](1 + k_2[C] + k_3[A] + k_2k_3[A][C])}{1 + k_2[C] + k_3[A]}. \tag{10}$$

Если принять, что $k_2 \gg k_3$ и $k_2 \ll k_1$, что соответствует поставленным автором статьи условиям, то после деления числителя и знаменателя на $k_2[C]$ уравнение (10) примет вид:

$$-\frac{d[A]}{dz} = k_1[A][C] + k_1k_3[A]^2[C] = k_1[A][C](1 + k_3[A]), \tag{11}$$

что, как совершенно очевидно, не похоже на уравнение Н. А. Шилова.

2. На стр. 1513—1514 [1] при выводе уравнения Христиансена — Крамерса автор допускает ошибку, в результате которой приходит к неправильным выводам. Активное промежуточное вещество $[C^*]$ возникает в результате второй реакции (а не первой, как указывает автор на стр. 1514) и исчезает в результате третьей. Поэтому кинетические уравнения (41) — (45) не являются выражениями скорости процесса, протекающего с самоускорением. Неправильны поэтому и следствия, которые делает автор из уравнений (43) и (45).

Совершенно очевидно, что и в этом случае получится такое же выражение, как и в предыдущем [уравнения (10) и (11)]. Удивительно, что автор этого не заметил.

Московский институт тонкой
химической технологии им. Ломоносова

Поступила
22. IV. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 1504, 1952.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ОБ ИЗМЕРЕНИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ ПО РАЗМЕРАМ ЛЕЖАЩЕЙ КАПЛИ

А. Ю. Кошевник, М. М. Кусаков и Н. М. Лубман

При измерении поверхностного натяжения жидкостей необходимо рационально выбрать метод, наиболее пригодный для данных условий. Этот выбор определяется свойствами и молекулярной природой исследуемой жидкости, границей раздела, условиями смачивания, температурой и давлением, при которых производится измерение, а также требуемой точностью. Кроме того, всегда существенны простота метода, время, затрачиваемое на измерение, и доступность используемой аппаратуры.

Этими факторами определяются границы применимости каждого метода. В частности, при определении поверхностного натяжения необходимо, чтобы условия смачивания частей прибора жидкостью или не влияли на результаты измерения, или были бы постоянными. При избирательном смачивании твердой поверхности двумя жидкостями различной полярности (например, нефтью и водой) краевой угол может принимать самые различные значения. Ввиду того что экспериментальное измерение краевого угла во многих случаях затруднительно, поверхностное натяжение на границе раздела между такими жидкостями не может быть достаточно надежно определено, например, методом подъема жидкости в капилляре или методом отрыва кольца [1]. В этих случаях значительно более успешно применение метода измерения размеров лежащей или висящей капли. Как известно, для вычисления поверхностного натяжения σ по методу **в и с я щ е й** капли была предложена [2] и успешно применялась [3—8] формула:

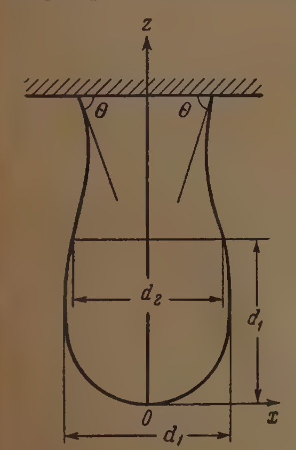


Рис. 1. Висящая капля

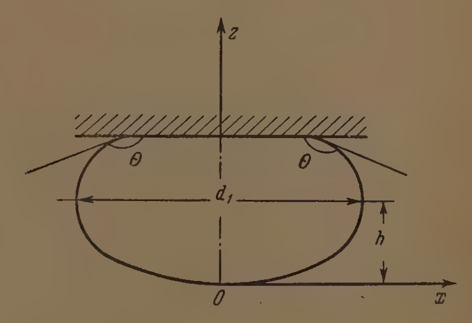


Рис. 2. Лежащая капля

$$\sigma = \frac{d_1^2}{H}\Delta\rho g, \qquad (1)$$

где d_1 — максимальный диаметр капли, d_2 — диаметр сечения, отстоящего от вершины на расстоянии d_1 (рис. 1), H — некоторая функция отношения $\frac{d_2}{d_1}$, $\Delta\rho$ — абсолютная величина разности плотностей обеих фаз и g — ускорение силы тяжести.

При определении поверхностного натяжения по методу измерения размеров лежащей капли обычно измеряются: максимальный диаметр капли d_1 и расстояние h от вершины до экваториального сечения капли (рис. 2). Известные из литературы [1, 9] формулы для вычисления поверхностного натяжения по размерам лежащей капли применимы только для таких значений d_1 и h, для которых $\frac{d_1}{2h} \geqslant 2$, т. е. для так называемых «больших» капель, кривизна которых в вершине мала. В тех случаях, когда величина $\frac{d_1}{2h} < 2$, можно пользоваться известными таблицами Башфорта и Адамса [10], рассчитывая σ по формуле:

$$\sigma = \frac{b^2}{\beta} \Delta\rho g, \tag{2}$$

где b — радиус кривизны в вершине капли, β — безразмерный параметр, характеризующий форму капли и однозначно зависящий от $\frac{d_1}{2h}$. Такой метод расчета связан со значительными экспериментальными трудностями, обусловленными измерением b. Этих трудностей можно избежать, если привести формулу (2) к виду (1):

$$\sigma = \frac{d_1^2}{H} \Delta\rho g \, .$$

В этом случае, очевидно, функция H будет равна

$$H = \beta \left(\frac{d_1}{b}\right)^2 \tag{3}$$

и также будет представлять собой безразмерный параметр, однозначно зависящий от $\frac{d_1}{2h}$.

С целью облегчения вычисления поверхностного натяжения по размерам лежащей капли авторами была составлена таблица значений функции $\frac{1}{H}$ в зависимости от величины $\frac{d_1}{2h}$ [11]. Эта таблица, приводимая ниже, рассчитана по формуле (3) при помощи упомянутых таблиц Башфорта и Адамса [10] для значений $1{,}140 \leqslant \frac{d_1}{2h} \leqslant 2{,}009$.

При измерении поверхностного натяжения по размерам лежащей капли изображение контура этой капли должно быть получено фотографическим путем с соблюдением всех необходимых предосторожностей, обеспечивающих достижение максимальной резкости изображения [4].

Следует подчеркнуть, что практикуемый иногда метод зарисовки контура капли не может обеспечить необходимой точности. Измерение размеров фотографического изображения капли должно производиться с высокой точностью, обеспечиваемой, например, применением инструментального микроскопа (модель «ИТ»). Точность измерения линейных размеров изображения капли должна быть, по крайней мере, 0,1%. При такой точности измерения линейных размеров точность определения поверхностного натяжения составляет 1—2% на границе с газом и 2—4% на границе раздела двух жидкостей.

Метод определения поверхностного натяжения по размерам лежащей капли наиболее целесообразно применять для измерений на границе раздела двух жидких фаз. При использовании этого метода капля жидкости либо наносится на плоскость (рис. 2), либо образуется на торце специального кончика. Ввиду того что для равновесия капли жидкости под влиянием сил тяжести и сил поверхностного натяжения необходимо наличие твердой подкладки в виде пластинки, кончика и т. п., условия смачивания этой подкладки влияют на форму свободной поверхности жидкости. Однако из уравнений капиллярной статики следует, что это влияние существенно сказывается на форме поверхности капли лишь в непосредственной близости от твердой подкладки. При наличии осевой симметрии величина краевого угла смачивания θ постоянна вдоль периметра смачивания. В тех случаях, когда периметр смачивания не симметричен, независимость результатов измерений от условий смачивания обеспечивается лишь на таком расстоянии от трехфазной границы раздела, которое значительно больше размеров шероховатости или несимметричности поверхности твердой фазы.

Отсюда ясно, что при применении формулы (1) для висящей или лежащей капли влияние смачивания исключается тогда, когда все измеряемые отрезки проходят достаточно далеко от периметра смачивания.

Метод измерения размеров лежащей капли может быть использован также для исследования кинетики измерения поверхностного натяжения и для измерений малых значений поверхностного натяжения на границе раздела жидкость/жидкость. Изме-

Таблица 1

Значения функции $\frac{1}{H} = f\left(\frac{d_1}{2h}\right)$ для метода лежащей капли

$\frac{d_1}{2h}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,14	0,3568	3540	3513	3486	3459	3432	3406	3380	3354	3329
1,15	0,3304	3279	3254	3230	3206	3182	3159	3136	3113	3091
1,16	0,3069	3047	3026	3005	2984	2963	2942	2922	2902	2882
1,17	0,2863	2844	2825	2806	2788	2769	2751	2733	2715	2698
1,18	0,2681	2663	2647	2630	2614	2598	2581	2565	2549	2534
1,19	0,2518	2503	2488	2473	2458	2443	2429	2415	2401	2387
1,20	0,2373	2359	2346	2332	2319	2305	2292	2279	2266	2253
1,21	0,2240	2228	2215	2203	2191	2180	2168	2156	2144	2133
1,22	0,2122	2110	2099	2088	2077	2066	2055	2045	2034	2024
1,23	0,2013	2003	1993	1983	1973	1963	1953	1943	1933	1924
1,24	0,1914	1905	1895	1886	1877	1868	1859	1850	1842	1833
1,25	0,1824	1815	1807	1798	1790	1781	1773	1765	1756	1748
1,26	0,1740	1732	1724	1716	1708	1700	1693	1686	1678	1671
1,27	0,1664	1656	1649	1642	1635	1628	1621	1614	1606	1599
1,28	0,1592	1585	1579	1572	1565	1558	1552	1546	1539	1533
1,29	0,1527	1520	1514	1508	1502	1496	1490	1484	1478	1472
1,30	0,1466	1460	1455	1449	1443	1437	1431	1425	1419	1413
1,31	0,1407	1401	1396	1390	1385	1379	1374	1369	1364	1359
1,32	0,1354	1349	1343	1338	1333	1328	1323	1318	1314	1309
1,33	0,1304	1299	1294	1289	1284	1280	1275	1271	1267	1262
1,34	0,1257	1252	1247	1242	1237	1233	1228	1224	1220	1216
1,35	0,1212	1207	1203	1199	1195	1191	1187	1183	1179	1175
1,36	0,1171	1167	1163	1159	1155	1151	1147	1143	1140	1136
1,37	0,1132	1128	1124	1119	1115	1111	1108	1105	1101	1098
1,38	0,1095	1091	1088	1085	1081	1078	1075	1071	1068	1065
1,39	0,1061	1058	1054	1051	1047	1044	1040	1037	1033	1030
1,40	0,1027	1023	1020	1017	1014	1011	1008	1005	1001	998
1,41	0,0995	992	990	987	984	981	978	975	972	969
1,42	0,0966	963	960	958	955	952	949	946	943	940
1,43	0,0937	935	933	930	927	924	921	918	916	913
1,44	0,0911	908	906	903	901	898	895	893	890	888
1,45	0,0885	883	880	878	876	873	871	869	867	864
1,46	0,0861	859	857	855	853	851	848	845	843	840
1,47	0,8838	836	833	831	829	827	825	822	820	818
1,48	0,0816	814	811	809	807	805	803	801	799	797
1,49	0,0795	793	791	789	787	785	783	781	779	777
1,50	0,07749	7730	7710	7690	7671	7652	7632	7613	7594	7575
1,51	0,07556	7537	7519	7500	7481	7462	7444	7426	7407	7389
1,52	0,07371	7353	7334	7316	7299	7281	7263	7246	7228	7211
1,53	0,07193	7176	7159	7142	7125	7108	7091	7074	7057	7040
1,54	0,07023	7007	6990	6973	6957	6941	6924	6908	6892	6876
1,55	0,06860	6844	6828	6812	6796	6780	6764	6749	6733	6718
1,56	0,06702	6687	6672	6656	6641	6626	6611	6596	6581	6566
1,57	0,06551	6536	6522	6507	6492	6478	6463	6449	6434	6420
1,58	0,06406	6392	6377	6363	6349	6335	6321	6307	6294	6280
1,59	0,06266	6252	6238	6225	6212	6198	6185	6171	6158	6145
1,60	0,06132	6119	6105	6092	6079	6066	6054	6041	6028	6015
1,61	0,06002	5990	5977	5964	5952	5939	5927	5914	5902	5889
1,62	0,05877	5865	5852	5840	5828	5816	5804	5792	5780	5768
1,63	0,05756	5744	5733	5721	5709	5698	5686	5674	5663	5651
1,64	0,05640	5628	5617	5606	5594	5583	5572	5560	5549	5538
1,65	0,05527	5516	5505	5494	5483	5472	5461	5450	5439	5429
1,66	0,05418	5408	5397	5387	5376	5366	5355	5345	5334	5324
1,67	0,05313	5303	5293	5282	5272	5262	5252	5241	5231	5221
1,68	0,05211	5201	5192	5182	5172	5162	5153	5143	5133	5123
1,69	0,05113	5103	5094	5084	5074	5065	5055	5046	5037	5027
1,70	0,05018	5009	5000	4990	4981	4972	4963	4953	4944	4935
1,71	0,04926	4917	4907	4898	4889	4880	4870	4861	4851	4842
1,72	0,04833	4825	4817	4808	4800	4792	4784	4776	4767	4759
1,73	0,04750	4742	4733	4725	4716	4708	4700	4691	4682	4674
1,74	0,04665	4657	4649	4641	4633	4625	4616	4608	4600	4592

Таблица 1 (продолжение)

$\frac{d_1}{2h}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,75	0,04584	4576	4568	4560	4552	4544	4536	4528	4520	4512
1,76	0,04504	4496	4489	4481	4474	4466	4459	4451	4444	4436
1,77	0,04428	4421	4413	4406	4398	4391	4383	4376	4368	4361
1,78	0,04354	4347	4339	4332	4325	4317	4310	4303	4296	4288
1,79	0,04281	4274	4267	4260	4253	4246	4239	4232	4225	4218
1,80	0,04211	4204	4197	4190	4183	4176	4169	4162	4155	4148
1,81	0,04141	4135	4128	4122	4115	4109	4102	4096	4089	4083
1,82	0,04076	4069	4063	4056	4050	4043	4037	4031	4024	4018
1,83	0,04011	4005	3998	3992	3985	3979	3973	3966	3960	3954
1,84	0,03948	3942	3936	3930	3924	3917	3911	3905	3899	3893
1,85	0,03886	3880	3874	3868	3862	3856	3850	3844	3838	3832
1,86	0,03827	3821	3815	3809	3804	3798	3792	3786	3781	3775
1,87	0,03769	3763	3758	3752	3746	3741	3735	3730	3724	3718
1,88	0,03713	3707	3701	3696	3690	3685	3679	3674	3668	3663
1,89	0,03657	3652	3646	3641	3636	3630	3625	3620	3614	3609
1,90	0,03604	3598	3593	3587	3582	3577	3572	3567	3561	3556
1,91	0,03551	3546	3541	3535	3530	3525	3520	3515	3510	3505
1,92	0,03500	3495	3490	3485	3480	3475	3470	3465	3460	3455
1,93	0,03450	3445	3440	3435	3430	3425	3421	3416	3411	3406
1,94	0,03401	3396	3392	3387	3382	3377	3372	3368	3363	3358
1,95	0,03353	3348	3344	3340	3335	3331	3326	3321	3317	3312
1,96	0,03308	3303	3298	3293	3289	3285	3280	3275	3271	3267
1,97	0,03263	3258	3253	3249	3244	3240	3235	3231	3226	3222
1,98	0,03217	3213	3209	3204	3200	3196	3192	3187	3183	3179
1,99	0,03174	3170	3166	3162	3157	3153	3149	3145	3140	3436
2,00	0,03132	3128	3124	3120	3115	3111	3107	3103	3099	3095

рение поверхностного натяжения по размерам лежащей капли целесообрзно применять для вязких и высокополярных жидкостей, коллоидных растворов, металлов в жидком состоянии и других систем, а также для измерений поверхностного натяжения при высоком давлении, т. е. во всех тех случаях, когда применение других методов связано с преодолением значительных экспериментальных трудностей.

Академия наук СССР
Институт нефти
Москва

Поступило
10. VIII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, М.— Л., 1947, стр. 466.
2. J. M. Andreas, E. A. Hauser, W. B. Tucker, Journ. Phys. Chem., 42, 1001, 1938.
3. М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, А. Ю. Кошевник, ДАН, 74, 319, 1950.
4. М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, А. Ю. Кошевник, Труды Института нефти АН СССР, 2, 53, 1952.
5. М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, А. Ю. Кошевник, Труды всесоюзного совещения по химии и переработке нефти, Изд. АН Азерб. ССР, Баку, 1953, стр. 105.
6. В. И. Смирнова, Б. Ф. Ормонт, ДАН, 82, 751, 1952.
7. A. S. Michaels, E. A. Hauser, Journ. Phys. Coll. Chem., 55, 408, 1951.
8. E. W. Hough, M. J. Rzasa, B. B. Wood, Trans. AIME, 192, 57, 1951.
9. A. W. Porter, Phil. Mag. (7) 15, 162, 1933; (7) 24, 823, 1937; (7) 25, 752, 1938.
10. F. Bashforth, J. C. Adams, An attempt to test the theories of capillary action by comparing the theoretical and measured form of fluid drop, Cambridge University Press, London, 1883.
11. А. Ю. Кошевник, Диссертация, Институт нефти АН СССР, М., 1952.

БИБЛИОГРАФИЯ

Справочник химика. тт. I, II, III. Гос. научно-техн. изд-ство хим. литературы. Л.—М. 1951—1952 гг. т. I, 896 стр., цена 30 р. 40 к.; т. II, 1148 стр., цена 46 руб.; т. III, 1192 стр., цена 43 руб. Тираж 25 000.

Справочник химика излагает в систематизированном виде главнейшие физико-химические свойства химических элементов, простых веществ и соединений, а также приводит важнейшие сведения из основных областей химии, химической технологии и лабораторной практики. Справочник химика состоит из трех томов. Первый том посвящен следующим вопросам: общие сведения, элементы и строение материи, свойства важнейших веществ, таблицы спектральных и рентгеноспектральных линий. Второй том состоит главным образом (на 84%) из таблицы основных свойств неорганических и органических соединений (плотность, температура плавления, температура кипения, растворимость в воде, спирте, эфире). Меньшая часть второго тома (15%) посвящена показателям преломления твердых и жидких веществ. В третьем томе рассматриваются химическое равновесие и кинетика, растворы, электрохимия, аналитическая и техническая химия.

Необходимость в подробном справочнике по химии давно назрела. Поэтому целесообразность выпуска в свет подобного справочника не вызывает никаких сомнений. Вместе с тем следует откликнуться на призыв Издательства и указать на имеющиеся в «Справочнике химика» недостатки.

Приводимые в Справочнике данные не сопровождаются ссылками на литературу. Это не дает возможности читателю найти первоисточник и самому критически оценить точность приведенных в Справочнике данных. Это обстоятельство существенно снижает научный уровень Справочника.

Подробнее всего мы рассмотрим таблицу «Свойства органических соединений» (т. II, стр. 249—967), так как этой таблицей химики-органики будут пользоваться, пожалуй, чаще всего.

В таблице «Свойства органических соединений» Справочника химика приведено 8039 соединений, включая дублетные номера с буквами. Фактическое число описанных соединений несколько меньше, так как под некоторыми номерами значатся только ссылки на другие номера. Кроме того, некоторые соединения фигурируют дважды под различными названиями, о чем подробнее будет сказано ниже. В аналогичной таблице справочника «Международные критические таблицы», опубликованного в 1926 г. (на английском языке), было приведено 6175 соединений, т. е. в Справочнике химика приведено примерно на 1800 соединений, или на 22%, больше, чем в Международных критических таблицах.

Авторы рецензируемого Справочника приняли в таблице алфавитный, а не формульный порядок расположения материала. Для наиболее распространенных соединений приняты названия по рациональной а не по женевской, терминологии, но для сложных соединений принята женевская терминология. Однако авторы не всегда придерживаются принятого ими порядка. Так, некоторая часть пентенов обозначена при помощи тривиального названия «амилены» (№ 253—256, 259), а другая часть — при помощи рациональных названий «метилэтилэтилен» (№ 4538, 4539). Неудовлетворительность принятого авторами Справочника порядка обозначений и расположения органических соединений подтверждается тем, что сами авторы в ряде случаев приводят одни и те же соединения в двух местах, как различные соединения, с различными значениями констант, а подчас и молекулярных весов (см. ниже). Если бы соединения были расположены в формульном порядке, то такие явления не могли бы иметь места.

Степень правильности значений констант, приведенных в рецензируемом Справочнике, проверена нами на примере углеводородов. В Справочнике химика приведены значения констант 430 углеводородов. Из этого числа мы выбрали и подробно изучили приведенные в Справочнике химика значения температуры кристаллизации 126 углеводородов, для которых в литературе имеются наиболее точные данные. Анализ значений температур кристаллизации, приведенных в Справочнике химика для 126 подробнее рассмотренных нами углеводородов, показал, что эти значения следующим образом отличаются от наиболее надежных значений по состоянию на 1947 г. 28 углеводородов, или 22%, отклоняются в пределах от 0 до 0,1°, 6% — на 0,1—0,2°, 19% — на 0,2—1°, 18% — на 1—5°, 9% — на 5—10° и 10% — более 10°. Кроме того, для 21

углеводорода, или 17%, значения температуры кристаллизации в Справочнике вовсе не приведены, хотя к 1947 г. эти значения были уже описаны в литературе. Таким образом для большей части углеводородов, из числа рассмотренных нами, приведенные в Справочнике химика значения температуры кристаллизации отличаются от принятых значений более чем на 1° или вообще не приведены.

Следует добавить, что приведенные в Справочнике химика значения температуры кристаллизации даже первой группы углеводородов, для которых отклонения от наиболее надежных значений колеблются в пределах от 0,0 до 0,1°, в большинстве случаев не соответствуют современному состоянию науки о физических константах углеводородов. Так, наиболее надежное значение температуры кристаллизации толуола, в пересчете на 100%-ную чистоту, найденное в 1946 г., равно —94,991°С с предполагаемой абсолютной точностью ± 0,01°. В Справочнике химика для температуры кристаллизации этого углеводорода (№ 5927) приведено значение «—95°». Это значение (—95°) никак не может считаться соответствующим современному состоянию науки из-за недостаточного числа значащих цифр, хотя формально отклонение от наиболее надежного значения и равно всего 0,01°. Аналогичные замечания могут быть сделаны для подавляющего большинства значений температуры кристаллизации 28 углеводородов первой группы, приведенных в Справочнике химика. Только для 4 углеводородов (3%) приведенные в Справочнике химика значения температуры кристаллизации совпадают с наиболее достоверными современными значениями. Из сказанного выше видно, что из общего числа рассмотренных значений температуры кристаллизации 126 углеводородов, приведенных в Справочнике химика, только 3% соответствуют современному состоянию науки, т. е. правильные значения температуры кристаллизации являются для Справочника химика только сравнительно редкими исключениями.

Причина столь больших отклонений объясняется тем, что авторы Справочника химика использовали весьма устарелый литературный материал. Из 126 рассмотренных углеводородов для 30 углеводородов авторы привели без изменения данные, опубликованные в справочнике «Международные критические таблицы» в 1926 г., хотя для всех этих углеводородов, кроме двух (№ 500 и 2328), имеются более поздние и более точные литературные данные. Для остальных углеводородов авторы использовали главным образом данные, опубликованные до 1930—1933 гг. Использование данных после 1933 г. носит единичный характер. За 1940 г. была использована только одна работа Брукса и соавторов. После 1940 г. не было использовано никаких литературных данных оригинального характера за одним только исключением для значения температуры кристаллизации 1,3-бутадиена (№ 897), относящегося к 1943 г. Таким образом подавляющее число значений температуры кристаллизации, приведенных в Справочнике химика, имеют 20—30-летнюю, а в некоторых случаях даже полувековую и бо̀льшую давность, примеры чего будут приведены ниже. Не удивительно, что эти значения так сильно отличаются от современных данных. По этой же причине в Справочнике химика не приведены хорошо изученные (за период 1931—1947 гг.) значения температуры кристаллизации 74 углеводородов, в том числе этилциклопентана, пяти диметилциклопентанов, семи диметилциклогексанов, четырех изомерных бутилбензолов и т. д. Иллюстрируем сказанное выше несколькими примерами.

Для температуры кристаллизации пропадиена (аллена) (№ 44) в Справочнике химика приведено значение — 146°, опубликованное еще в 1905 г. и отличающееся от современного значения на 10°. Хотя в 1936 г. Кистяковский, а в 1940 г. Лем и Ропер нашли более правильные значения (соответственно — 136,1° и —136,22°), авторы Справочника не использовали их.

Для температуры кристаллизации 2-метил-2-бутена (№ 256 и 4538) в Справочнике химика приведено то же значение (—124°), что и в справочнике «Международные критические таблицы», опубликованном в 1926 г., отличающееся от наиболее надежного значения по состоянию на 1947 г. (—133, 780°) на 10°, хотя в 1931 г. Паркс и соавтор опубликовали более точное значение (—134,2°), а в 1936 г. Кистяковский нашел еще более правильное значение (—133,6°).

Для 1-гексена (№ 1068) в Справочнике химика, как и в справочнике «Международные критические таблицы», приведено значение температуры кристаллизации (—98,5°), относящееся к 1911 г. (Тиммерманс) и отличающееся от принятого наиболее надежного значения на 1947 г. (—139°) на 40°, хотя в 1926 г. ван-Риссегем, в 1933 г. Уотерман и др., а в 1936 г. ван-Риссегем опубликовали исправленные значения (соответственно —139°, —138° и —139°), не отличающиеся или мало отличающиеся от современного значения.

Приведенное в Справочнике химика значение температуры кристаллизации этана (—172°) относится к 1921 г. и на 11° отличается от современного значения (—182,81°), найденного в 1940 г., хотя еще в 1930 г. было получено и опубликовано исправленное значение (—183,65°), мало отличающееся от современного значения.

В ряде случаев авторы Справочника химика приводят температуры кристаллизации смесей геометрических изомеров углеводородов (№ 955, 1702, 1703, 1704, 4539), хотя к моменту составления Справочника уже были известны температуры кристаллизации индивидуальных изомеров (цис- и транс-). Так, в Справочнике химика дана температура кристаллизации (—57,5°) «диметилциклогексана (о)» (№ 1702), хотя в 1933 г. были установлены уже надежные значения температуры кристаллизации индивидуальных цис- и транс-изомеров этих углеводородов (1,2-диметилциклогексана).

В ряде случаев для одних и тех же углеводородов, приведенных в Справочнике химика в двух местах под различными названиями, даются различные значения температуры кристаллизации: для «1, 2, 3-триметилбензола» (№ 6031) «—25,5°», а для того же углеводорода, приведенного под названием «гемимелитол» (№ 1085)» «—15°»; для «1, 2, 4-триметилбензола» (№ 6032) «—44,1°», а для «псевдокумола» (№ 5303) «—57,4°»; для «1, 3, 5-триметилбензола» (№ 6033) «—44,8° (—52°)», а для «мезитилена» (№ 4220) «—52,7°»; для «1, 2, 4, 5-тетраметилбензола» (№ 5708) «79—80°», а для «дурола» (№ 2338) «80°» и т. д.

Аналогичные замечания могут быть сделаны и по значениям других констант, приведенным в Справочнике химика. Для нормальной температуры кипения (t_{760}) 1-бутена (№ 954) приведено устарелое значение «—5°», впервые найденное Вюрцем в 1869 г., хотя это значение было исправлено еще в 1928 г. Коффином и Маасом (—6,1°), в 1935 г. Кистяковским и соавторами (—6,45°) и в 1940 г. Лемом и Ропером (—6,30°).

Приведенное в Справочнике химика значение нормальной температуры кипения антрацена (№ 411) («354—5°») на 12° выше современного значения (342,3°), хотя последнее значение было установлено Курбатовым еще в 1927 г.

Для t_{760} 1,2-бутадиена (№ 896) в Справочнике химика дано значение «18—19°», т. е. примерно на 8° выше современного наиболее надежного значения, хотя более правильное значение (10,3°) было найдено Хёрдом и Мейнертом еще в 1931 г.

Нормальная температура кипения 1-гептена (№ 1121) равна, судя по Справочнику химика, «95—100°». Это значение было найдено Фиттигом в 1861 г., но было исправлено Шериллом и соавторами на 93,55° в 1934 г. и в последующем уточнялось многими исследователями. Современное значение нормальной температуры кипения 1-гептена равно 93,643°±0,010°. Это значение не попадает даже в те широкие пределы (95—100°), которые приведены в Справочнике химика.

Несоответствие приведенных в Справочнике химика значений современному уровню знаний можно иллюстрировать также на примере хорошо изученного гомологического ряда н-алканов. Нормальные температуры кипения н-алканов С —C_{12} уже в 1945 г. были известны с абсолютной точностью около ±0,01°. В Справочнике химика значения этой константы приведены с точностью до 0,1°, т. е. в 10 раз меньшей, чем существующая. Для н-гексана и н-ундекана значения нормальной температуры кипения приведены даже с точностью в 1°, т. е. в 100 раз меньшей, чем существующая. Но даже при столь уменьшенном числе значащих цифр приведенные в Справочнике химика значения нормальной температуры кипения н-алканов C_5 — C_{12} в пяти случаях (из 8) ошибочны, отличаясь от наиболее надежных значений на 0,1—1,8°. Так, например, приведенное в Справочнике химика значение нормальной температуры кипения н-додекана («214,5°») на 1,8° ниже правильного значения (216,278°). Значение «214,5°» был найдено Крафтом в 1882 г., т. е. около 70 лет назад.

Для характеристики Справочника рассмотрим также данные по углеводородам, приведенные в таблице «Равновесные температуры и давления» (т. I, стр. 668—726). В Справочнике химика (т. I, стр. 710) неудачно приведены данные Бёрреля и Робертсона (1915 г.) по давлению насыщенного пара пропана, завышенные в среднем на 37%, хотя значительно более точные данные получили Дана и соавторы (1926 г.) и Кемп и Эган (1938 г.). Приведенные в Справочнике химика данные по давлению насыщенного пара этилбензола (т. I, стр. 720) основаны, как и данные «Международных критических таблиц», на работе Уорингера (1900 г.) и завышены против современных наиболее надежных значений на 63%, хотя Курбатов еще в 1927 г. опроверг эти данные. Аналогичным образом завышены против современных наиболее надежных значений приведенные в Справочнике химика значения давления насыщенного пара 1,2-диметилбензола (на 56%) и 1,4-диметилбензола (на 39%). Приведенные в Справочнике химика значения температуры кипения 1,3,5-триметилбензола (мезитилена) (т. I, стр. 705) при пониженных давлениях, также основанные на работе Уорингера (1900 г.), особенно неправильны: по Справочнику химика t_{10} мезитилена равна «—12,5°», вместо правильного значения 48,82°, а t_{100} того же углеводорода равна по Справочнику «65,0°», вместо правильного значения 99,746°.

Из сказанного выше видно, что приведенные в рассматриваемом разделе данные часто бывают неправильны и имеют нередко полувековую давность, несмотря на наличие более современных и более точных данных.

Значения констант, приведенные в различных местах Справочника химика, не согласованы друг с другом и часто разнятся друг от друга. Помимо примеров, приведенных выше можно привести еще ряд относящихся сюда примеров. Так, для температуры кристаллизации фенантрена приведены значения: в т. II (стр. 788, № 6257) «99—100°», а в т. III (стр. 308) «96,25°». Для температуры кристаллизации антрацена приведены значения: в I (стр. 25) «216», в т. II (стр. 314, № 411) «217—218», в т. III (стр. 308) «213». Для нормальной температуры кипения изобутана в т. I (стр. 697) дано значение «—13,4», а в т. II (№ 900) «—10°». Из 23 рассмотренных нами углеводородов, значения констант которых повторяются в двух или трех томах, только в трех случаях значения констант совпадают, в остальных же случаях расходятся. Даже значения констант, повторяющиеся в разных местах одного и того же тома, как правило, разнятся друг от друга в большей или меньшей степени. Так, для критических констант пропана в т. I приведены следующие значения: на стр. 711

$t_{кр} = 102°$, $P_{кр} = 48{,}5$ ата, а на стр. 737 $t_{кр} = 96{,}81°$, $P_{кр} = 42{,}01$ ата. Бо́льшие или меньшие расхождения в значениях критических констант, приводимых в т. I на стр. 696—711 и 736—738, замечены также для метана, этана, этена, гексана, циклогексана, бензола, н-гептана и н-октана.

В Справочнике химика для одних и тех же эмпирических формул приводятся часто различные значения молекулярных весов. Так, для эмпирической формулы C_5H_8 даются значения 68 (№ 2387 и 6769) и 68,11 (№ 4300, 4301 4312 и др.), для C_6H_{12} — значения 84,15 (№ 5729) и 84,16 (№1068 и др.). Для молекулярного веса углеводородов C_6H_{10} в Справочнике химика приводятся три значения молекулярного веса: 82 (№ 2276), 84,08 (№ 4440) и 82,14 (№ 1013 и 6751). Для углеводородов с эмпирической формулой $C_{10}H_{16}$ приводятся даже четыре варианта молекулярного веса: 136 (№ 2354), 136,12 (№ 2530 и 4576), 136,23 (№ 4196, 4197 и др.) и 136,25 (№ 5031). Различия приводимых в Справочнике химика значений молекулярных весов углеводородов с одинаковыми эмпирическими формулами замечены еще для 22 эмпирических формул. Из 430 углеводородов, приведенных в Справочнике химика, для 43 углеводородов, или для 10%, даны неточные значения молекулярных весов. Это количество неправильностей (10%) следует, конечно, считать чрезмерным.

Приведенный выше материал показывает, что Справочник химика составлен на низком научном уровне. Утверждение Издательства, что «помещенные в справочнике материалы отражают современное состояние химической науки» (стр. III), совершенно не соответствуют действительности. Данные Справочника химика имеют, как правило, 20—30-летнюю, а подчас и 50-летнюю и даже бо́льшую давность. Не соответствует действительности и другое утверждение Издательства, а именно, что работа по составлению Справочника «заключалась не только в собирании материала из различных источников..., но и в критическом отборе наиболее достоверных и точных данных». Отсутствие должного критического отбора доказывается не только чрезвычайной устарелостью данных, но и разнобоем данных, приведенных в различных местах Справочника.

Справочник химика страдает настолько существенными недостатками, что им нельзя пользоваться в исследовательских работах. В лучшем случае им можно пользоваться для предварительного и весьма приближенного нахождения значения тех или иных констант.

Вышеизложенное показывает, что переиздание рецензируемого справочника нецелесообразно. Речь может идти только о новом справочнике, составленном на совершенно других основаниях. Современный советский Справочник по химии должен действительно соответствовать современному состоянию химической науки и основываться на новейших оригинальных литературных данных, подвергнутых не только на словах, но и на деле, тщательному критическому анализу и отбору, а не на материале других справочников, часто к тому же устарелых. Цифровой материал справочника должен сопровождаться тщательными ссылками на литературные первоисточники.

В этом важном деле главная доля ответственности падает на издательства, которые должны предъявлять соответствующие требования составителям справочника

М. Д. Тиличеев

Поступила
26 августа 1953

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ К XXVII ТОМУ за 1953 г.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ к XXVII тому за 1953 г.

СОДЕРЖАНИЕ тома XXVII

ВЫПУСК 1

Письма в редакцию

Библиография

ВЫПУСК 2

Дискуссия

Письма в редакцию

ВЫПУСК 3

Дискуссия

ВЫПУСК 4

Дискуссия

ВЫПУСК 5

Дискуссия

Письма в редакцию

ВЫПУСК 6

Дискуссия

Письма в редакцию

Библиография

ВЫПУСК 7

Дискуссия

Письма в редакцию

ВЫПУСК 8

Дискуссия

Письма в редакцию

ВЫПУСК 9

Дискуссия

Письма в редакцию

ВЫПУСК 10

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в «Журнал физической химии», должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения.

В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждения в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы и фамилия автора должны быть четко повторены на машинке.

К статье должны быть приложены адрес автора, место его работы, № телефонов для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на машинке без помарок и вставок, на одной стороне листа, через два интервала с оставлением с левой стороны листа поля в 4 см. Страницы рукописи должны быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9 и т. д., а не 7, 7а, 8, 9, 9а, 9б и т. д.)

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение индексов и показателей степеней.

Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой $\smile$, а подстрочные — скобкой $\frown$.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего заглавные буквы подчеркивать снизу двумя черточками (например $\underline{\underline{O}}$), а строчные двумя черточками сверху (например $\overline{\overline{o}}$) 0 (нуль) оставлять без подчеркивания.

Это особенно относится к таким буквам, как *c* и *C*, *k* и *K*, *p* и *P*, *u* и *U*, *s* и *S*, *z* и *Z*, *v* и *V*, *w* и *W*.

Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке тушью. Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи и страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце статьи в виде списка и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (подчеркнуть снизу) страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точнее название книг, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Категорически не допускаются ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций).

Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов, кроме общепринятых (т. е. и т. п., и т. д.).

Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — кг; грамм — г; грамм-молекула — г-мол; миллиграммолекула — мг-мол.; метр — м; дициметр — дм; сантиметр — см; миллиметр — мм; литр — л; миллилитр — мл; квадратный сантиметр — см²; кубический сантиметр — см³; орто-, мета-, пара-; о-, м- и п-; нормальный — N; децинормальный — 0,1 N; молярный — M; температура кипения — т. кип.; температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются авторам для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но при возвращении статьи автору для глубокой переработки и исправления, датой представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 20 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статей.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Письма в редакцию

Библиография

Т-10119 Подписано к печати 22/XII 1953 г. Печ. л. 15,76
Уч.-изд. 18,8 Формат бум. $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. $5^3/_4$ Зак. 1818. Тираж 4075 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 15 руб.

1083.